Fac Marseille

N° C.N.R.S. : A.O. 7802

THESE

PRÉSENTÉE À

L' UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

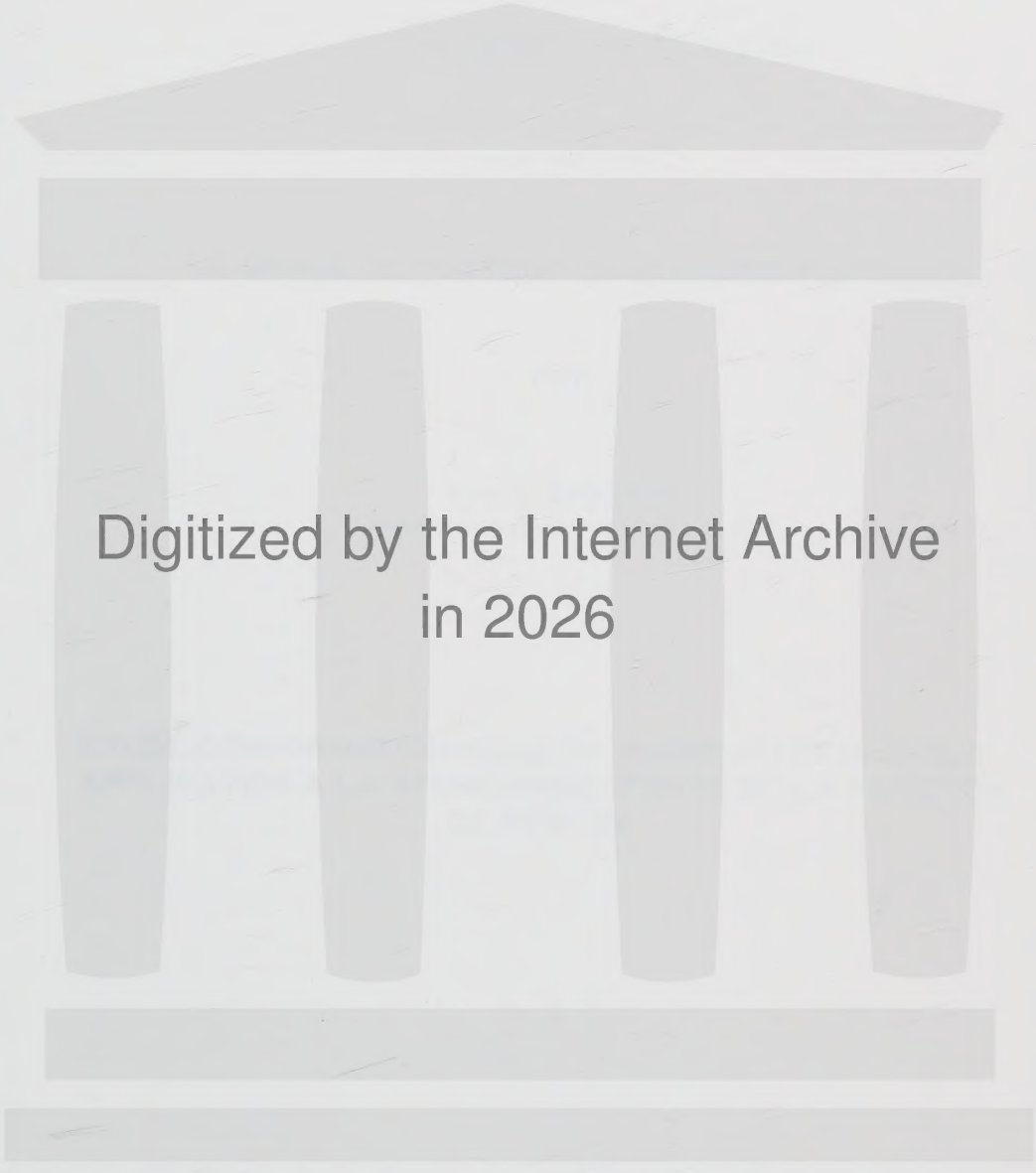
PAR

EMILE GAYDOU
INGÉNIEUR-CHIMISTE U.A.M.

ETUDE CONFORMATIONNELLE DE PHOSPHATES D' ENOLS APPLICATION A LA STEREOSELECTIVITE DE LA REACTION DE PERKOW

SOUTENUE LE DÉCEMBRE 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM.	A.	GUILLEMONAT	PRÉSIDENT
	J.	METZGER	
	J.C.	MAIRE	EXAMINATEURS
	G.	PEIFFER	
	R.	WOLF	


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0014

N° C.N.R.S. : A.O. 7802

THESE

PRÉSENTÉE À

L' UNIVERSITE DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

EMILE GAYDOU
INGÉNIEUR-CHIMISTE U.A.M.

ETUDE CONFORMATIONNELLE DE PHOSPHATES D' ENOLS APPLICATION A LA STEREOSELECTIVITE DE LA REACTION DE PERKOW

SOUTENUE LE DÉCEMBRE 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

MM.	A.	GUILLEMONAT	PRÉSIDENT
	J.	METZGER	EXAMINATEURS
	J.C.	MAIRE	
	G.	PEIFFER	
	R.	WOLF	

UNIV.
LEIDEN
·BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

M.M.	J. VALENSI	Mécanique Expérimentale des Fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie organique
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALE	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générales
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	M. PERROT	Physique
	P. QUEZEL	Botanique
	E. CRAUSSE	Physique (Avignon)
	A. JULG	Chimie théorique
	S. TAXI (Mme)	Géologie historique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M.L. FURNESTIN (Mme)	Biologie animale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique

M.M.	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAISSE	Mathématiques
	C. BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	C. CLARION (Mle.)	Mécanique des fluides
	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	J. MANDELBROJT	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	M. BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.M.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	R. CHANDEBOIS (Mle)	Biologie animale
	H. GUENOCHE	Mathématiques appliquées
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
	F. PECAUT (Mme)	Mathématiques (Avignon)
	J. HENNEQUIN	Electronique
	S. GUEIRARD (Mle)	Pétrographie
	C. FEUGEAS	Chimie
	J. CABANÉ	Chimie
	G. RASIGNI	Physique
	S. COMBET	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. CADILHAC	Physique
	B. WAEGELL	Chimie
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	F. HALBWACHS	Physique (Avignon)
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie
	M. PICHENOT (Mle)	Biologie végétale
	M. GILLET	Physique

M.M.	J.P. ROGGERO	Chimie (Avignon)
	L. SARDA	Biochimie
	C. ROMAN	Physiologie animale
	A. GILLET	Mathématiques
	S. MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M.M.	H. PATIN	Chimie
	J. CRESP	Biologie animale
	M. BENARROCHE	Physique
	H. TACHOIRE	Chimie
	E.J. VINCENT	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	J. MANUCEAU	Mathématiques
	R. GUERMEUR	Physique
	M. DELAAGE	Biochimie
	F. CATZIGRAS (Mle)	Géologie
	M. SIRUGUE (Mme)	Physique
	H. MERDY	Physique
	L. PUJOL	Chimie
	A. LAVAGNE	Biologie végétale
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	M. FOUGEREAU	Biochimie
	G. NOAT	Physiologie végétale
	R. BOUDET	Mathématiques
	R. STREIFF	Chimie
	J.P. BELAICH	Microbiologie
	P. NEUVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
	S. DELACHE (Mme)	Mathématiques

	G. FARDOUX	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. MORIN	Mathématiques (Chargé d'enseignement)
	B. BALLET	Mathématiques (Chargé d'enseignement)

A Christine

" Seule compte la démarche. Car c'est elle qui dure et non le but qui n'est qu'illusion du voyageur quand il marche de crête en crête comme si le but atteint avait un sens. De même il n'est point de progrès sans acceptation de ce qui est - Et dont tu pars perpétuellement - Et je ne crois pas au repos - Car celui-là, si tel litige le déchire, il ne convient pas de sa part de chercher une paix précaire et de mauvaise qualité dans l'acceptation aveugle d'un des deux éléments du litige. "

(A. de SAINT-EXUPERY - Citadelle)

Je remercie très profondément Monsieur le Professeur A. GUILLEMONAT pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider la commission d'examen. Il a su par ses qualités humaines et son enseignement me transmettre sa passion de la recherche.

Monsieur le Professeur J. METZGER et Monsieur le Professeur J.C. MAIRE ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très respectueuse reconnaissance.

Je suis très heureux de pouvoir exprimer ici toute ma gratitude envers Monsieur le Professeur G. PEIFFER pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour la grande bienveillance qu'il m'a témoignée au cours de mes travaux.

Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur R. WOLF, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a accepté de juger mes résultats.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Ce travail, commencé à l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE de MARSEILLE, a été achevé à l'INSTITUT UNIVERSITAIRE DE TECHNOLOGIE de MARSEILLE-NORD.

Je remercie très sincèrement mes camarades de laboratoire pour leur amicale collaboration et tout particulièrement Messieurs R. FREZE et G. BUONO, compagnons des bons et des mauvais jours.

Je ne saurais oublier toutes les personnalités, chercheurs et techniciens du département de Chimie Organique et de l'Ecole qui ont contribué par leur savoir, à l'élaboration de ce travail.

Je remercie enfin, le personnel de l'I.U.T. pour la réalisation matérielle de cet ouvrage.

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

S O M M A I R E

INTRODUCTION..... 1

A - SYNTHESES..... 3

B - ETUDE EN RMN..... 35

C - ANALYSE CONFORMATIONNELLE THEORIQUE..... 107

D - DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES..... 141

E - SPECTROMETRIE DE MASSE..... 161

F - ETUDE ET DISCUSSION DU MECANISME DE LA REACTION DE PERKOW..... 195

CONCLUSION..... 233

-=-=-=-=-=-=-=-

I N T R O D U C T I O N

L'atome de phosphore est, à l'heure actuelle, un des éléments de la classification périodique qui offre les plus grandes possibilités de synthèse en chimie organique.

Grâce à leurs applications industrielles nombreuses (fongicides, insecticides, médicaments) et à l'intérêt qu'ils suscitent sur le plan fondamental, les organophosphorés sont en pleine croissance.

En 1669 BRANDT découvrit le phosphore, mais c'est seulement au début du siècle que la chimie des organophosphorés prit un essor remarquable. En 1905, ARBUZOV découvrit une réaction permettant d'obtenir un alcoylphosphonate à partir d'un trialcoylphosphite et d'un halogénure d'alcoyle.

C'est en 1934 que MEYERHOFF et LOHMAN isolèrent pour la première fois un phosphate énolique : l'acide phosphoénolpyruvique. Le rôle de cet acide est essentiel dans le métabolisme du glucose.

Au cours de la deuxième guerre mondiale, lorsque SCHRADER établit que certains organophosphorés étaient de puissants agents insecticides, la chimie de ces derivés se développa alors d'une façon considérable.

Enfin, en 1952 PERKOW montra qu'il était possible d'obtenir, avec de bons rendements, des phosphates énoliques par simple réaction entre un composé carbonylé α-halogéné et un trialcoylphosphite.

Si, depuis cette date, un grand nombre de phosphates énoliques ont été synthétisés, compte tenu des propriétés remarquables de ces dérivés en tant qu'agents insecticides, le mécanisme est, à l'heure actuelle, encore fortement discuté. La stéréosélectivité de la réaction n'a pratiquement pas été abordée d'une manière systématique et, à notre connaissance, l'analyse conformationnelle de ces dérivés n'a fait l'objet d'aucune étude, bien que l'existence de certaines conformations puisse être d'une grande importance en biochimie.

C'est dans cette voie que nous avons orienté nos travaux.

Nous avons divisé notre étude en six chapitres.

Chapitre A : Synthèse d'un certain nombre de phosphates énoliques.

Chapitre B : Etude en résonance magnétique nucléaire des composés synthétisés.

Chapitre C : Analyse conformationnelle théorique en vue de retrouver, par une méthode de calcul semi-empirique, certaines conformations gauches mises en évidence par résonance magnétique nucléaire.

Chapitre D : Détermination expérimentale des moments dipolaires, comparaison avec les moments calculés.

Chapitre E : Etude en spectrométrie de masse (mise en évidence des principaux schémas de rupture).

Chapitre F : Discussion du mécanisme de la réaction de Perkow en tenant compte, d'une part des données cinétiques et, d'autre part de la stéréosélectivité de la réaction.

A - SYNTHESES DE PHOSPHATES ENOLIQUES

I - INTRODUCTION

II - GENERALITES

II - 1 - Synthèse à partir d'enolates

II - 2 - Déshydrohalogénation basique des halo-2 hydroxy-1 phosphonates

II - 3 - Déshydrohalogénation des halo-2 alcoyl phosphates

II - 4 - Action du chloro-4 oxo-2 dioxolane-1,3 sur les phosphites

II - 5 - Addition catalytique de dérivés acétylèniques sur les dialcoyl-phosphates

II - 6 - Réactions de transestérification

II - 7 - Réactions avec les organo-mercuriques

II - 8 - Action des réactifs de Grignard

II - 9 - Photoréarrangement de β-cétophosphites

II -10 - Conclusion

III - RESULTATS ET DISCUSSION

III - 1 - Phosphates énoliques non cycliques

III - 1 - 1 - Phosphates non substitués sur le carbone 1

III - 1 - 2 - Phosphates substitués sur le carbone 1

III - 2 - Phosphates cycliques

IV - CONCLUSION

V - PARTIE EXPERIMENTALE

VI - BIBLIOGRAPHIE.

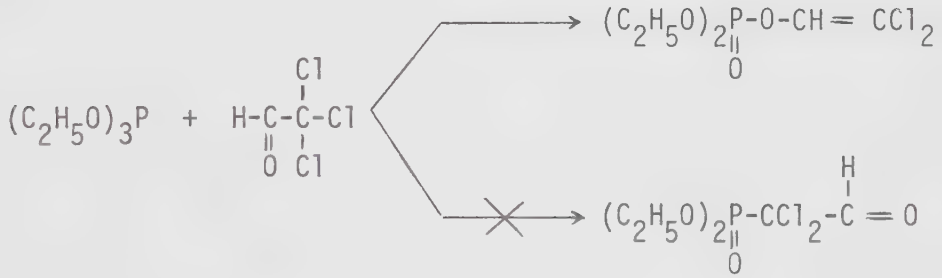
I - INTRODUCTION

Parmi les réactions qui permettent d'accéder aux phosphates énoliques on peut citer :

- la phosphorylation d'énolates (4 à 19)
- la déshydrohalogénation basique des halo-2, hydroxy-1 phosphonates (20 à 40)
- la déshydrohalogénation des halo-2 alcoylphosphates (41 à 43)
- quelques réactions spécifiques (44 à 56)

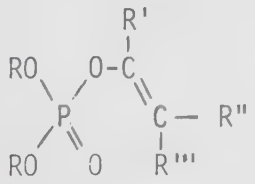
Enfin la réaction découverte par PERKOW en 1952, d'un intérêt tel, du point de vue synthétique et théorique,qu'elle a quasiment éclipsé toutes les autres méthodes de synthèse.

En effet, en faisant réagir du chloral sur le triethyl phosphite, PERKOW (1) a constaté que l'on n'obtenait pas le produit résultant de la réaction de MICHAELIS-ARBUZOV (72, 73, 74, 75), c'est-à-dire un β-cétophosphonate, mais un composé comportant une double liaison éthylénique, c'est-à-dire un vinylphosphate.

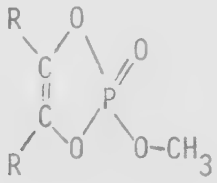


On s'aperçut très rapidement que ce type de réaction pouvait être généralisé non seulement aux aldéhydes α-halogénés mais à presque tous les composés carbonylés α-halogénés (2). C'est ainsi que depuis 1955, ce type de réaction a été abondamment utilisé (2,3) d'une part, grâce aux excellents rendements et d'autre part, en raison de l'intérêt manifesté vis à vis des produits formés, autant du point de vue industriel que biochimique.

Nous avons utilisé ce type de réaction pour synthétiser une cinquantaine de phosphates énoliques 1a à 18b, diversement substitués du type suivant :



Pour la synthèse des phosphates cycliques 19a et 20a nous avons utilisé une réaction particulière signalée par KUKHTIN (76,77).



19a : R = H

20a : R = CH_3

II - GÉNÉRALITES

Nous allons rappeler brièvement quelques autres méthodes de synthèses dont certaines ont déjà fait l'objet d'une revue (2). Ces méthodes permettent d'obtenir dans des cas particuliers, des dérivés difficilement accessibles à partir de la réaction de PERKOW.

II - 1 - Synthèse à partir d'énolates

Il est possible d'obtenir un organophosphate en faisant réagir un halogenure de phosphonyle sur un alcoolate de sodium ou bien sur un alcool en présence d'une base.

$$(RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-Cl} + R'OH \xrightarrow[-HCl]{\text{Base}} (RO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-OR'}$$

Cette méthode peut être généralisée aux composés carbonylés aptes à former un énolate en présence d'une base. C'est ainsi que KIESSLING (4,5) a synthétisé pour la première fois en 1935, le sel de baryum et d'argent de l'acide phosphoénolpyruvique, à partir d'oxychlorure de phosphore et d'acide pyruvique :

$$POCl_3 + H\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[-HCl]{\text{quinoléine}} Cl_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}{=}CH_2$$

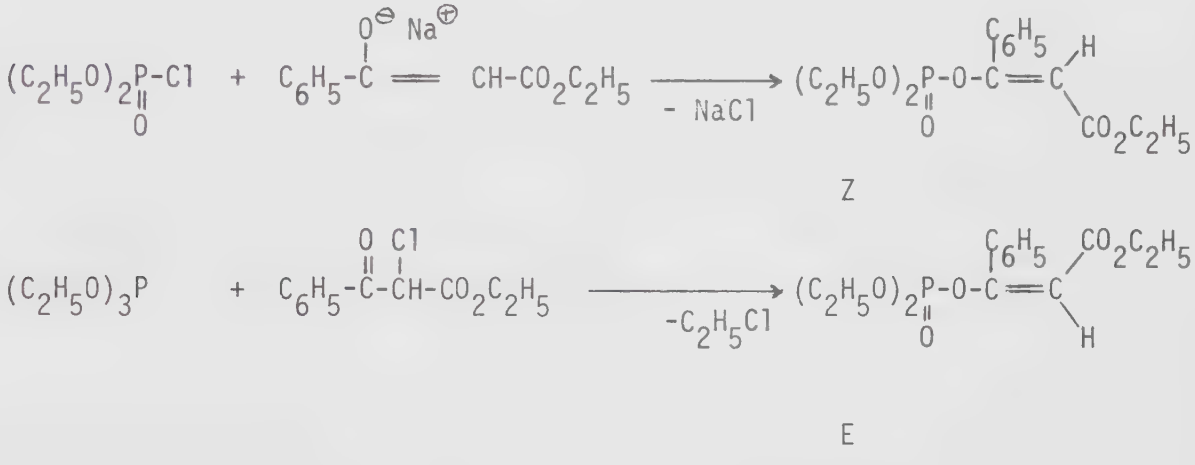
$$Cl_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{NaOH} 2Na^+\ \bar{O}_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}{=}CH_2$$

$$2Na^+\ \bar{O}_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CO_2H}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ AgNO_3]{1)\ (AcO)_2Ba} Ba^{++} = O_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CO_2\text{-}Ag^+}{|}}{C}{=}CH_2$$

Rdt = 9 %

Si le rendement est faible à partir d'oxychlorure de phosphore, dans le cas de chlorure de dialcoyl phosphonyle et de chlorure de dialcoyl thio-phosphonyle, les rendements sont bons et peuvent être presque quantitatifs (2,6 à 18).

Lorsqu'il est possible d'envisager une isomérie géométrique, les produits formés diffèrent souvent de ceux obtenus à partir de la réaction de PERKOW (15, 16,17,18). L'action de l'énolate de sodium du benzoylacétate d'éthyle sur le chlorure de diéthyphosphonyle dans l'alcool absolu conduit exclusivement au phosphate énolique - (Z), alors que la réaction de l'α-chlorobenzoate d'éthyle sur le triéthylphosphite conduit au phosphate énolique - (E) (16).



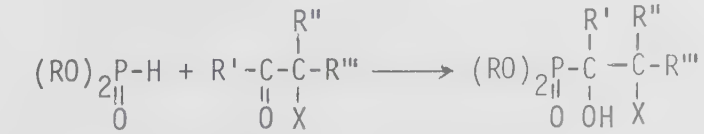
Les facteurs qui influencent le rapport E/Z (solvant, nature du cation, concentration etc...) sont discutés par MILLER et Coll. (17,18).

GEFTER et Coll. ont montré qu'il est possible d'obtenir, par action d'un excès d'acétaldéhyde sur l'oxychlorure de phosphore en présence de triéthylamine, le trivinylphosphate (19) :

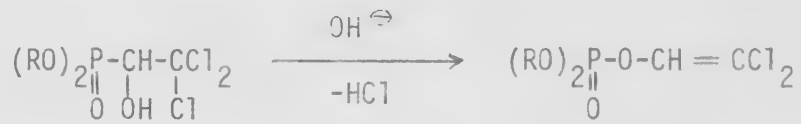
La réaction a été étendue à des dérivés phosphorés mono ou dichlorés, malheureusement les rendements sont systématiquement faibles (19).

II - 2 - Déshydrohalogénation basique des halo-2, hydroxy-1 phosphonates

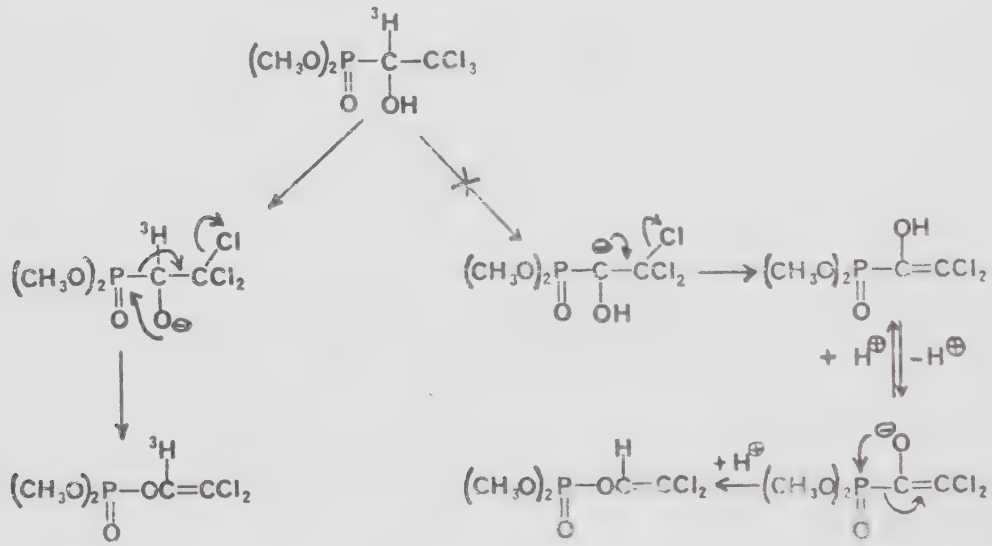
Il est très facile d'obtenir un halo-2, hydroxy-1 phosphonate par action d'un dialcoylphosphite sur un composé carbonylé α-halogéné :



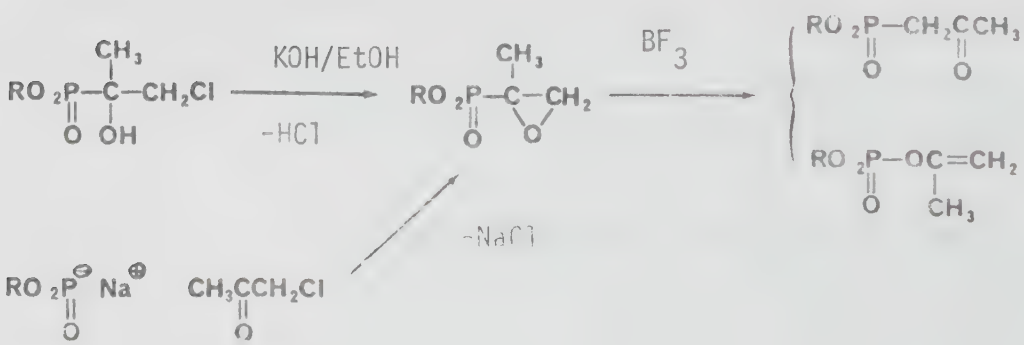
Le réarrangement en milieu basique des trichloro-2,2,2 hydroxy-1 éthyl phosphonate dialcoylique conduisant aux dichloro-2,2 vinylphosphates dialcoyliques, a fait l'objet de nombreux travaux (20 à 27). Les auteurs se sont attachés à étudier essentiellement l'influence des conditions de pH et de la nature de la base sur les différents produits formés au cours de la réaction :



Le mécanisme de la réaction a été discuté par BENGELSDORF (28) et plus récemment par DEDEK et coll. (29). Ces derniers partant du trichloro-2,2,2 hydroxy-1 éthyl phosphonate diméthylique (trichlorofon) marqué au tritium, sur le carbone 1, montrent que c'est essentiellement l'hydrogène du groupement hydroxyle qui est arraché par l'agent basique pour conduire au dichloro-2,2 vinylphosphate diméthylique (DDVP) marqué :



Malheureusement ce type de réaction n'est pas général. En effet, dans le cas de la monochloracétone, on isole essentiellement, après traitement en milieu basique, les époxy-1,2 méthyl-1 éthylphosphonates dialcoyliques (30 à 34a).

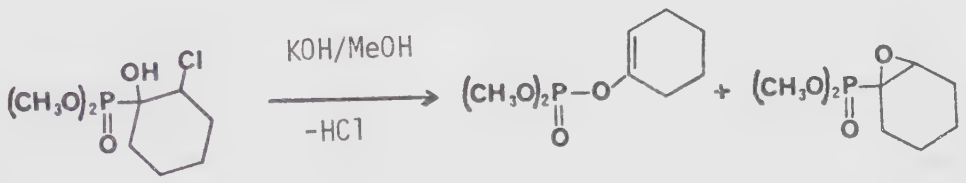


Ces composés époxydiques pouvant être obtenus par l'action directe d'un dialcoylphosphite sodé sur la monochloracétone.

CHURI (34b) et ARBUZOV (34c) ont montré qu'il était possible de transformer ces α-phosphonoépoxydes en β-cétophosphonates et (ou) en vinylphosphates.

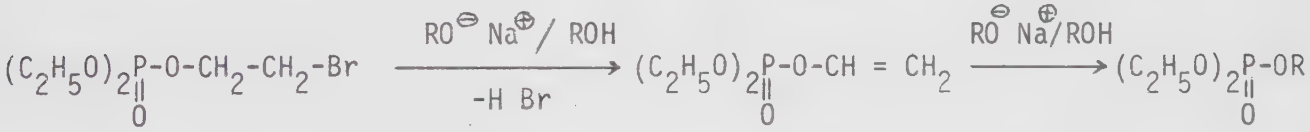
Toutefois, dans le cas de composés carbonylés fortement encombrés, comme la bromo-3, méthyl-3 butanone-2, la chloro-2 méthyl-2 cyclohexanone, l'α-bromocamphre (35 à 38) et le bromopyruvate de méthyle (32, 40) le phosphate énolique est le composé majoritaire.

Dans le cas de l'α-chlorocyclohexanone, nous avons constaté (39) qu'il se forme approximativement la même quantité de phosphate énolique et d'époxyphosphonate. :



II - 3 - Déshydrohalogénation des halo-2 alcoylphosphates

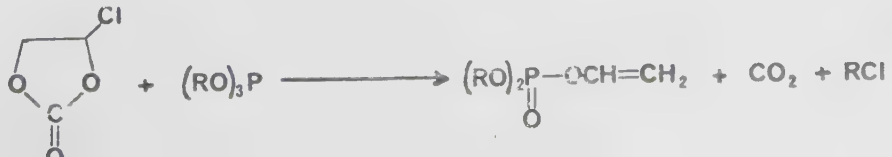
C'est une méthode classique pour la synthèse de vinylphosphonates mais qui est limitée dans le cas des phosphates d'énols, par suite de l'alcoolyse de la fonction énol formée en milieu basique (41 à 43).



Toutefois, si l'on utilise de l'hydrure de sodium (4) ou du carbonate de sodium anhydre (43), il est possible d'obtenir le phosphate d'énol correspondant avec d'assez bons rendements.

II - 4 - Action du chloro-4 oxo-2 dioxolane-1,3 sur les phosphites

DE SELMS (44) obtient avec un rendement de 50 % les vinylphosphates diméthyliques et diéthyliques par action du chloro-4 oxo-2 dioxolane-1,3 sur le triméthylphosphite et le triéthylphosphite.



Malheureusement, il se forme dans le cas du triméthylphosphite le méthylphosphonate diméthylique qu'il est difficile de séparer par distillation du vinylphosphate. Cette méthode peut, à priori, être généralisée.

II - 5 - Addition catalytique de dérivés acétyléniques sur les dialcoylphosphates

Les sels mercuriques catalysent la réaction d'addition des dialcoylphosphates sur les composés acétyléniques (45 à 49). C'est ainsi que WASSERMAN (49) a synthétisé l'éthoxy-1 vinylphosphate diphénylique que l'on ne peut obtenir à partir de la réaction de Perkow :

$$(\text{ØO})_2\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}\text{-O-H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O-C}\equiv\text{C-H} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2/0^\circ]{\text{Hg(OAc)}_2} (\text{ØO})_2\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}\text{-O-C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$$

En effet, ALLEN et JOHNSON (65), en faisant réagir le monochloracétate d'étnyle sur le triethylphosphite n'obtiennent que le produit résultant de la réaction de Michaelis-Arbuzov :

$$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P} + \text{ClCH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$$

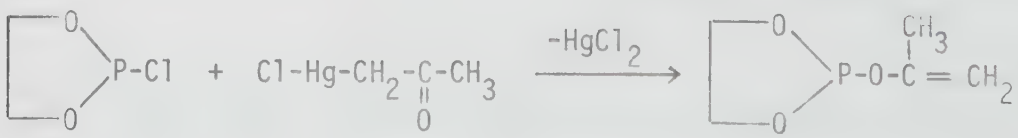
II - 6 - Réactions de transestérifications

Il a été possible de synthétiser un phosphate énolique en réalisant une réaction d'échange entre l'acétate de vinyle et l'acide phosphorique (50). La reaction est catalysée par des sels mercuriques.

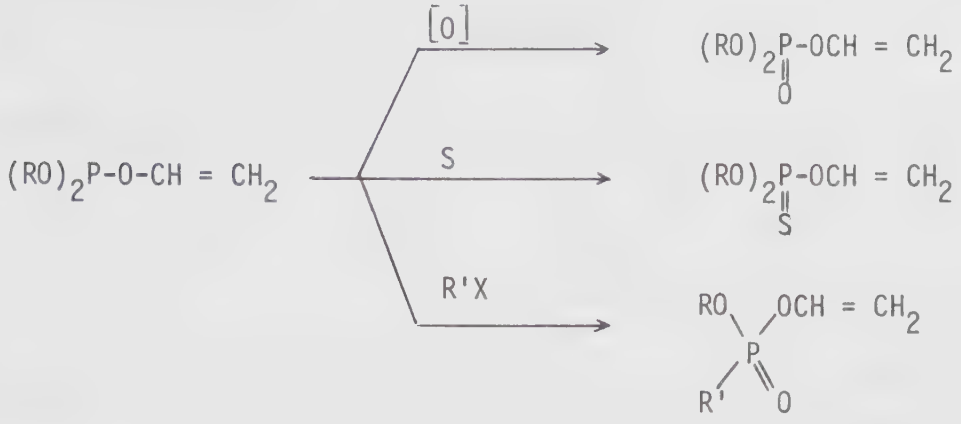
$$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH} = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Hg}^{++}} (\text{HO})_2\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{P}}\text{-O-CH} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$$

II - 7 - Réactions avec les organomercuriques

Les vinylphosphites sont obtenus généralement à partir de chlorophosphites et de composés organomercuriques (51,52,53).
Avec le chlorure d'acétonyl mercurique nous obtenons avec de bons rendements un isopropényl phosphite (53) :

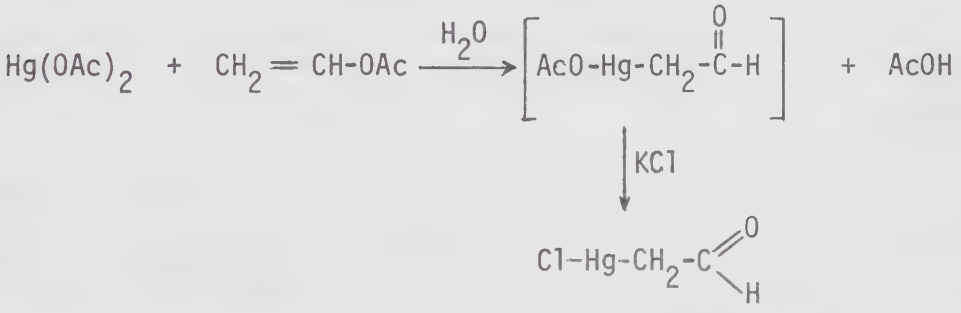


Ces vinylphosphites pouvant subir une réaction d'oxydation (51) de sulfuration (52,53), ou de Michaelis-Arbuzov (54).

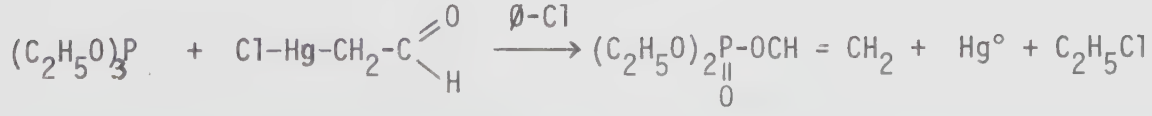


La réaction d'oxydation conduit essentiellement à une polymérisation. Toutefois, on peut penser que si la réaction d'oxydation est effectuée selon la méthode de COX et Coll. (83) à partir de tétraoxyde d'azote (84), le rendement en monomère sera considérablement amélioré.

Par ailleurs, MAGEE (56a) a montré que les halomercurialdéhydes et cétones, préparés avec de bons rendements par la mercuration aqueuse de vinylacétate (51a) :



peuvent réagir directement sur les trialcoylphosphites en milieu non aqueux pour donner les vinylphosphates :

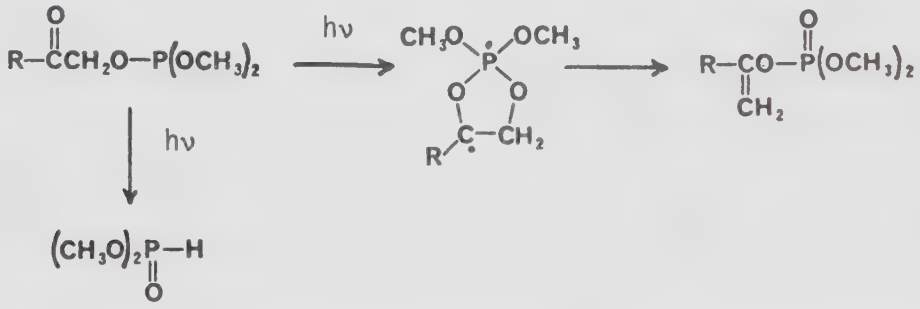


II - 8 - Action des réactifs de Grignard

MILLER (55) obtient des phosphates énoliques soufrés, difficilement accessibles par une autre méthode à partir de disulfures :

II - 9 - Photoréarrangement de β-cétophosphite

GRIFFIN et Coll. (56b) ont observé un photoréarrangement intramoléculaire de certains β-cétophosphites. Les deux composés principaux obtenus sont le diméthylphosphite et le vinylphosphate correspondant.



Malheureusement, le rendement est cependant faible dans bien des cas (10 à 50 %).

II - 10 - Conclusion

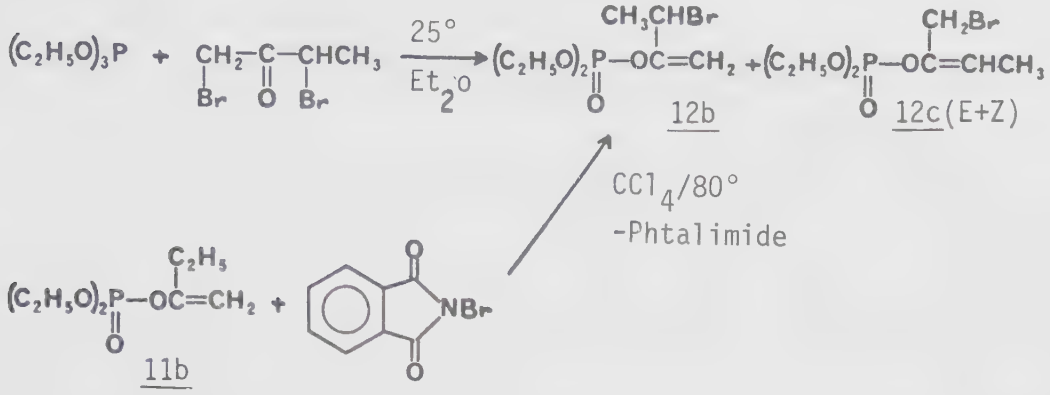
S'il est possible d'accéder aux phosphates d'énols suivant différentes méthodes, celles-ci sont dans la plupart des cas difficilement généralisables et les rendements obtenus sont souvent faibles. D'autre part les produits que l'on obtient sont souvent souillés d'impuretés qu'il est difficile ensuite de séparer.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

III - 1 - Phosphates énoliques non cycliques 1a à 18b

A l'exclusion du (bromo-1 éthyl)-1 vinylphosphate diéthylique 12b, les composés 1a à 18b ont tous été synthétisés en utilisant la réaction de Perkow.

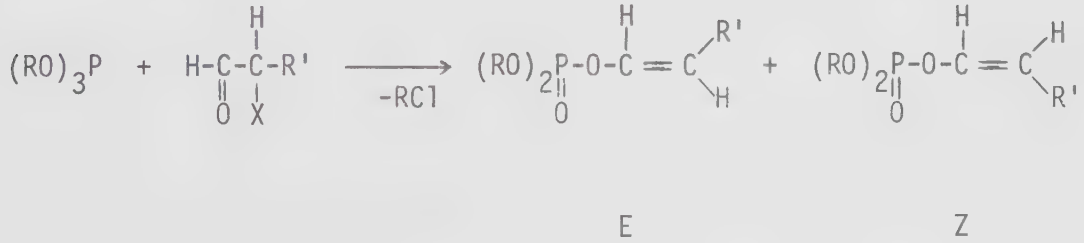
Il est possible d'obtenir le composé 12b en faisant réagir du triethylphosphite sur la dibromo-1,3 butanone-2, mais on obtient dans ces conditions un mélange de 2 phosphates énoliques 12 b et 12 c qu'il est difficile de séparer :



Au contraire si l'on fait réagir le N-bromophtalimide (NBP) sur l'éthyl-1 vinylphosphate diéthylique 11b, nous obtenons avec un rendement de 40 % le composé 12b. Nous avons déjà obtenu des résultats analogues avec le méthyl-1 vinylphosphate diméthylique (82a).

III - 1-1 - Phosphates non substitués sur le carbone-1 (Composés 1a à 8a)

On obtient avec de bons rendements les phosphates 1a à 8a, en faisant réagir un phosphite sur un aldéhyde α-halogéné, sous réserve d'utiliser des produits rigoureusement anhydres et en opérant sous atmosphère inerte (Tableau I). Dans le cas d'existence d'isomérie géométrique nous n'avons séparé à l'état pur, par distillation sur colonne à bande tournante, que les composés 2a et 2b. L'identification et la proportion des composés E et Z sera discutée dans les chapitres suivants, mais on peut déjà signaler que dans tous les cas le phosphate énolique - (E) est prépondérant :



Nous avons utilisé comme halogène le chlore ou le brome, notre choix n'étant guidé que par des raisons de facilité d'obtention ou de stabilité de l'aldéhyde α-halogéné. L'utilisation de phosphites dissymétriques est obligatoire lorsque les groupements R sont des groupements aryles.

TABLEAU I

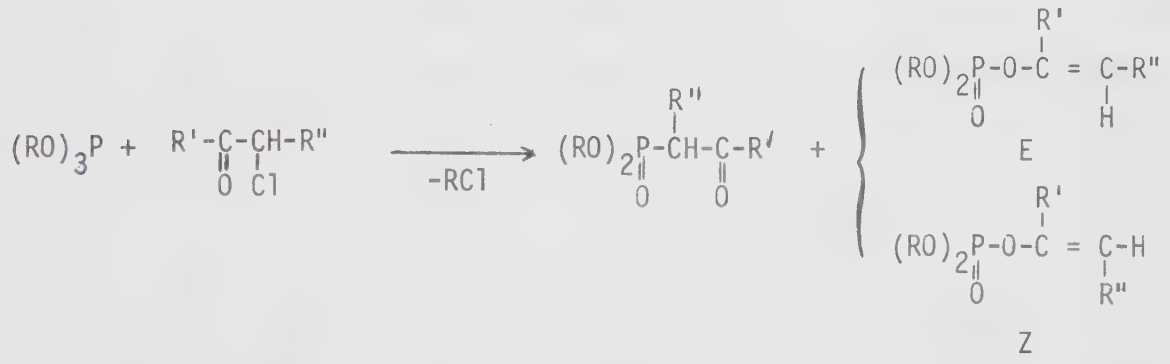
Obtention des phosphates d'énols non substitués sur le carbone 1

Phosphite	aldéhyde α-halogéné	Conditions opératoires		Phosphates obtenus	Rdt (%)
		Température (°C)	Solvant		
$(CH_3O)_3P$	$CH_2(Cl)-C(=O)-H$	50 - 80	sans	1a	70
$(C_2H_5O)_3P$	"	60 - 90	sans	1b	80
$(nC_4H_9O)_3P$	"	60 - 100	sans	1c	80
$(C_6H_5O)_2POCH_3$	"	110 - 150	sans	1d	75
$(pCH_3C_6H_4O)_2POCH_3$	"	120 - 150	sans	1e	75
$(CH_3O)_3P$	$CH_3-CH(Cl)-C(=O)-H$	60 - 90	sans	2a + 2b	82
$(C_2H_5O)_3P$	"	60 - 100	sans	2c + 2d	85
$(nC_4H_9O)_3P$	"	70 - 120	sans	2e + 2f	88
$(pCH_3C_6H_4O)_2POCH_3$	"	100 - 150	sans	2g + 2h	80
$(CH_3O)_3P$	$(CH_3)_2C(Br)-C(=O)-H$	40 - 90	sans	3a	90
$(CH_3O)_3P$	$(C_6H_5)_2C(Br)-C(=O)-H$	90 - 130	sans	4a	70
$(CH_3O)_3P$	$Cl-CH(Cl)-C(=O)-H$	à reflux	Et_2O	5a + 5b	88
$(PCH_3C_6H_4O)_2POCH_3$	"	70 - 100	sans	5c + 5d	80
$(CH_3O)_3P$	$Cl_3C-C(=O)-H$	à reflux	Et_2O	6a	90
$(CH_3O)_3P$	$Br-CH(Br)-C(=O)-H$	à reflux	Et_2O	7a + 7b	85
$(C_2H_5O)_3P$	"	à reflux	Et_2O	7c + 7d	80
$(nC_4H_9O)_3P$	"	à reflux	Et_2O	7e + 7f	75
$(CH_3O)_3P$	$Br_3C-C(=O)-H$	à reflux	Et_2O	8a	80

En effet, au cours de la réaction de Perkow (2) un des groupements R doit partir sous forme de carbocation. Nous constatons une réactivité décroissante lorsque l'on passe du triméthyl au tri n-butylphosphite. Les diarylméthylphosphites sont moins réactifs. Il suffit de conduire la réaction à une température plus élevée, les rendements restent comparables. Certains composés que nous avons synthétisés ont déjà fait l'objet de publications antérieures (82).

III - 1-2 - Phosphates d'énols substitués sur le carbone-1 (composés 9a à 18b)

Nous avons utilisé essentiellement des cétones α-chlorées pour la synthèse des composés 9a à 18b. En effet, il est possible d'obtenir un β-cétophosphonate à côté du mélange de phosphates énoliques Z et E.

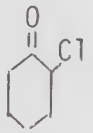


La formation du vinyl phosphate est favorisée par l'utilisation d'un dérivé carbonylé α-chloré (2a). Avec les cétones que nous avons utilisées, le rendement en celui-ci est toujours faible et ne dépasse jamais 25 %. Il est, par ailleurs, facile de le séparer des phosphates énoliques, car son point d'ébullition est nettement plus élevé, sauf dans le cas du composé 9d.

Il est possible d'obtenir des produits purs après plusieurs distillations. Nous n'avons pas séparé les isomères géométriques bien que dans certains cas, il soit possible d'obtenir des fractions enrichies en E ou en Z. Le rapport E/Z est variable et dépend d'une part de la nature du substituant sur le carbone-1, d'autre part de l'halogène utilisé. Ce rapport diffère parfois considérablement de celui obtenu par phosphorylation d'énolate (§II-1). L'identification de ces différents composés sera faite dans les chapitres suivants. Les rendements en phosphates d'énols sont assez bons comme le montre le tableau II.

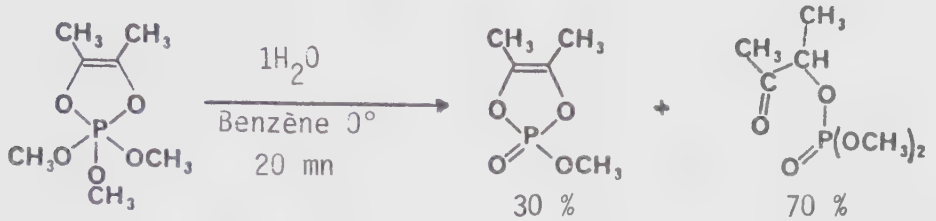
TABLEAU II

Obtention des phosphates d'énols substitués sur le carbone 1

Phosphite	Cétone α-halogénée	Conditions opératoires		Phosphates obtenus	Rdt (%)
		Température (°C)	Solvant		
$(CH_3O)_3P$	$CH_2(Cl)-C(=O)-CH_3$	70 - 110	sans	9a	68
$(C_2H_5O)_3P$	"	70 - 120	sans	9b	65
$(nC_4H_9O)_3P$	"	80 - 130	sans	9c	50
$(C_6H_5O)_2POCH_3$	"	150 - 180	sans	9d	40
$(CH_3O)_3P$	$CH_2(Br)-C(=O)-CH_2(Br)$	à reflux	éther	10a	90
$(C_2H_5O)_3P$	$CH_2(Cl)-C(=O)-CH_2-CH_3$	80 - 130	sans	11b	65
$(CH_3O)_3P$	$CH_3-C(=O)-CH(Cl)-CH_3$	80 - 120	sans	13a + 13b	70
$(C_2H_5O)_3P$	$CH_3-C(=O)-CH(Cl)-CH_3$	80 - 130	sans	13c + 13d	65
$(CH_3O)_3P$	$CH_3-C(=O)-CH(Cl)-C_6H_5$	60 - 120	sans	14a + 14b	80
$(C_2H_5O)_3P$	"	70 - 120	sans	14c + 14d	80
$(CH_3O)_3P$		à reflux	éther	15a	90
$(C_2H_5O)_3P$	"	à reflux	éther	15b	90
$(CH_3O)_3P$	$CH_2(Cl)-C(=O)-C_6H_5$	80 - 120	sans	16a	85
$(C_2H_5O)_3P$	"	80 - 120	sans	16b	80
$(C_6H_5O)_2POCH_3$	"	100 - 130	sans	16c	(*)
$(CH_3O)_3P$	$Br-CH(Br)-C(=O)-C_6H_5$	50 - 100	sans	17a + 17b	80
$(C_2H_5O)_3P$	$Cl_3C-C(=O)-OCH_3$	40 - 90	sans	18b	75

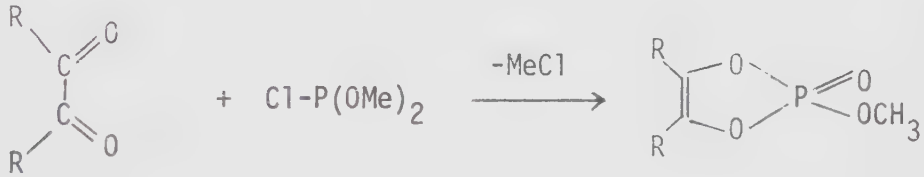
III - 2 - Phosphates cycliques

Le diméthyl-4,5 méthoxy-2 oxo-2 dioxaphosphole 20a a été préparé par RAMIREZ et Coll. (78,79) en effectuant l'hydrolyse du diméthyl-4,5 triméthoxy-2,2,2 dioxaphosphole-1,3,2 20.



20 20a 20b

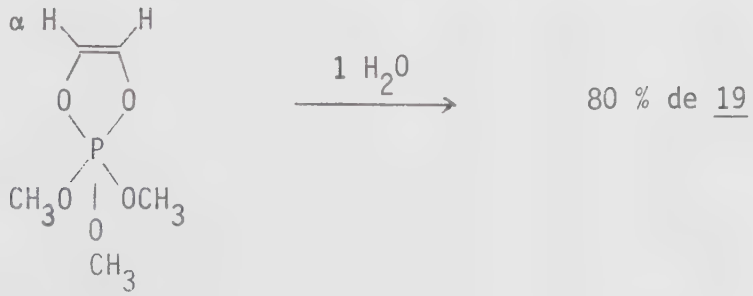
Compte tenu du faible rendement obtenu en 20a et de la difficulté expérimentale pour le séparer du diméthylphosphoacetoïne 20b, nous avons préféré utiliser une technique inspirée de celle décrite par KUKHTIN (76,77). En faisant réagir le glyoxal anhydre ou le biacétyle sur le chlorodiméthylphosphite, nous obtenons directement les produits attendus :



R = H, CH_3

19a : R = H
20a : R = CH_3

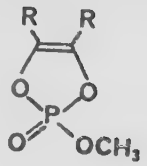
Cette réaction est d'autant plus intéressante que l'hydrolyse du dihydro-4,5 triméthoxy-2,2,2 dioxaphosphole-1,3,2 19 ne conduit pas au composé 19a (80).



19

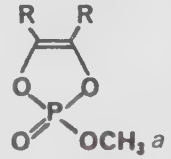
Nous avons rassemblé dans le tableau III les rendements et constantes physiques de 19a et 20a.

TABLEAU III



R	n°	Eb (mm Hg)	F (°C)	n_D^t (t^oC)	Rdt (%)	Formule brute	Analyse centésimale						Ref
							C%		H%		P%		
							Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
H	19a	45 (0,05)			45	$C_3H_5O_4P$	26,47	26,61	3,67	3,71	22,79	21,20	
CH_3	20a	50 (0,05)	43	1,4305 (24)	60	$C_5H_9O_4P$	36,58	36,2	5,49	5,6	18,90	18,3	78, 79

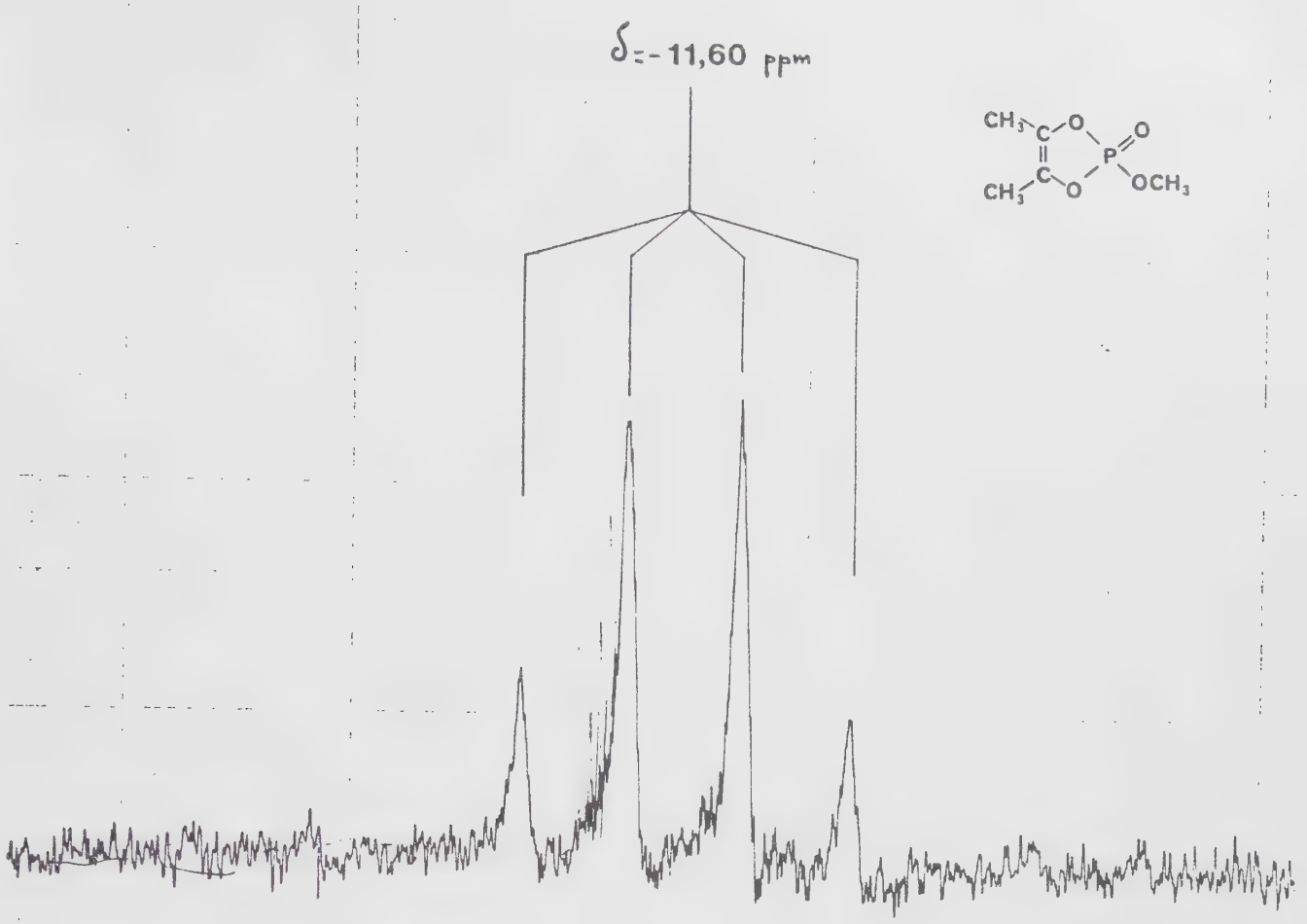
TABLEAU IV RMN de

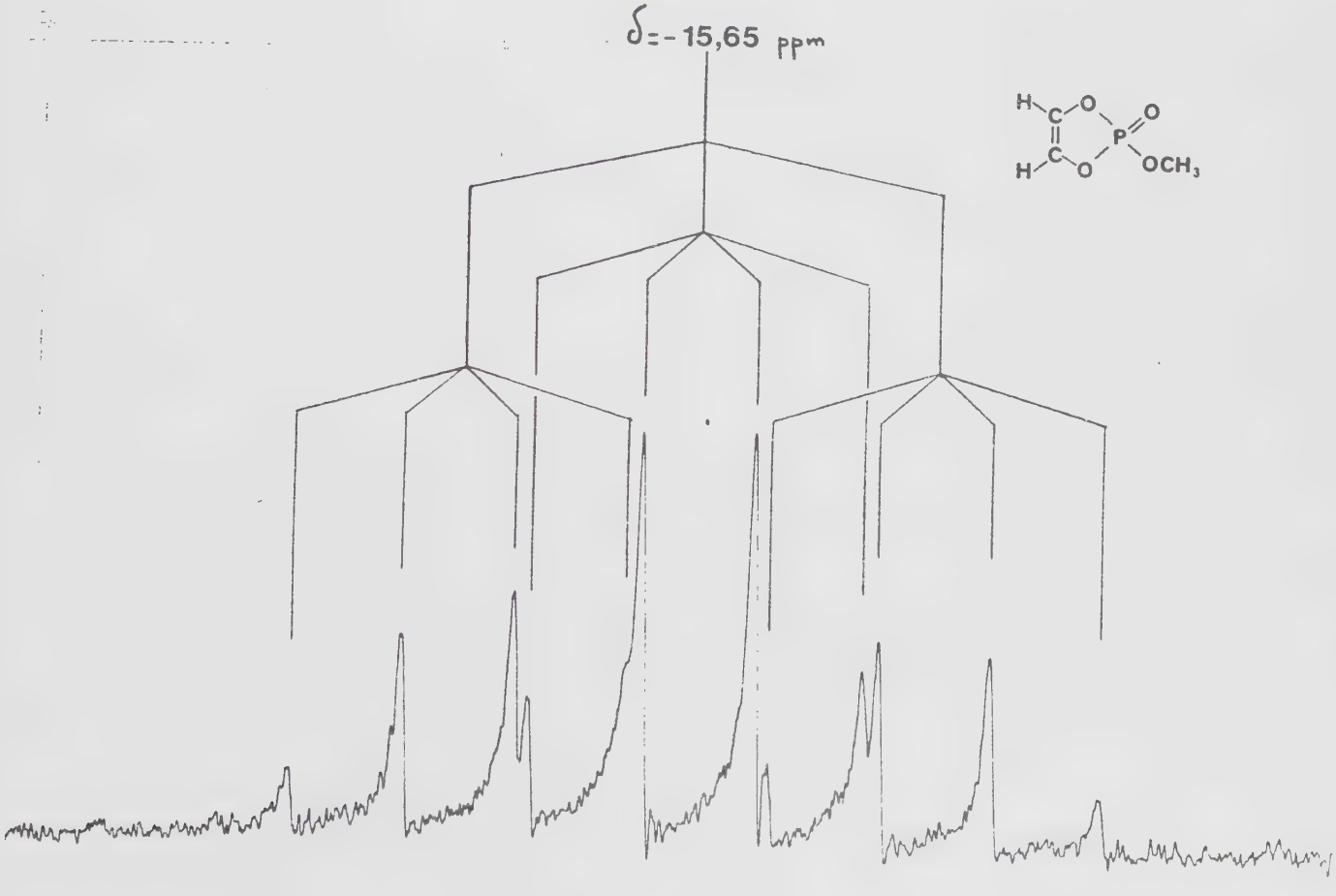


R	$\delta 10^6$ (*)			J (Hz)	
	P (**)	Ha	Hb	PHa	PHb
H b	- 15,65	3,85	7,10	12,0	26,0
CH_3 b	- 11,60	3,80	1,95	12,0	~ 0

(*) Mesure effectuée à 60 MHz exprimée par rapport au TMS pris comme référence interne en solution dans CCl_4

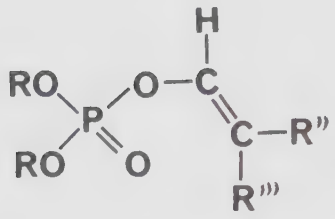
(**) Mesuré à 40,5 MHz ; exprimé par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe.





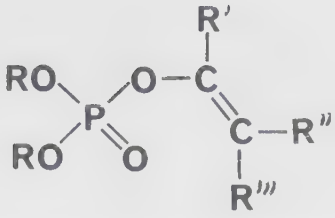
RMN du ^{31}P des composés 19a et 20a

TABLEAU V



Produits			N°	Eb (mm Hg)	n_D^t (t°C)	d_4^t (t°C)	Formule brute	Analyse Centésimale						Réf.
								C %		H %		P %		Cl ou Br%		
R	R''	R'''						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
CH_3	H	H	1a	57 (5,0)	1,4111(23)	1,168 (23)	$C_4H_9O_4P$	31,58	31,70	5,92	5,98	20,39	20,25			
C_2H_5	H	H	1b	79 (6,0)	1,4114(25)	1,125 (25)										58,69,65 59,44
nC_4H_9	H	H	1c	86 (0,2)	1,4239(24)	1,035 (24)	$C_{10}H_{21}O_4P$	50,85	50,96	8,90	8,98	13,13	13,10			
C_6H_5	H	H	1d	146 (0,2)	1,5321(21)	1,253 (21)	$C_{14}H_{13}O_4P$	60,87	60,92	4,71	4,76	11,23	11,34			
$pCH_3C_6H_4$	H	H	1e	144 (0,1)	1,5292(21)	1,166 (21)	$C_{16}H_{17}O_4P$	63,16	63,28	5,59	5,64	10,20	10,35			
CH_3	CH_3	H	2a	61,5 (1,0)	1,4186(23)	1,143 (23)	$C_5H_{11}O_4P$	36,14	36,28	6,62	6,68	18,67	18,52			
CH_3	H	CH_3	2b	64 (1,0)	1,4188(22)	1,144 (22)	$C_5H_{11}O_4P$	36,14	36,16	6,62	6,63	18,67	18,52			
C_2H_5	CH_3	H	2c	82-83(3,0)	1,4205(24)		$C_7H_{15}O_4P$	43,30	43,47	7,73	7,81	15,98	16,08			
C_2H_5	H	CH_3	2d													
nC_4H_9	CH_3	H	2e	100 - 102 (0,5)	1,4307(24)		$C_{11}H_{23}O_4P$	52,80	52,69	9,20	9,11	12,40	12,50			
nC_4H_9	H	CH_3	2f													
$pCH_3C_6H_4$	CH_3	H	2g	184 - 186 (0,2)	1,5270(21)	1,174 (21)	$C_{17}H_{19}O_4P$	64,15	64,28	5,97	6,03	9,75	9,92			
$pCH_3C_6H_4$	H	CH_3	2h													
CH_3	CH_3	CH_3	3a	53 (0,2)	1,4253(21)		$C_6H_{13}O_4P$	40,00	39,88	7,22	7,15	17,22	17,38			
CH_3	C_6H_5	C_6H_5	4a	150 (0,05)	1,5689(22)		$C_{16}H_{17}O_4P$	63,16	63,29	5,59	5,65	10,20	10,31			
CH_3	Cl	H	5a	73 (0,4)	1,4355(23)											70, 71, 67
CH_3	H	Cl	5b													
$pCH_3C_6H_4$	Cl	H	5c	124 - 126 (0,15)	1,5282(21)	1,184 (21)	$C_{16}H_{16}O_4PCl$	56,72	56,61	4,72	4,66	9,16	9,21	10,48	10,61	
$pCH_3C_6H_4$	H	Cl	5d													
CH_3	Cl	Cl	6a	88 (3)	1,4531(21)	1,415 (21)										65,21, 57,58
CH_3	Br	H	7a	77 (0,2)	1,4508(24)		$C_4H_8O_4PBr$	20,78	20,85	3,46	3,49	13,42	13,27	34,63	34,75	
CH_3	H	Br	7b													
C_2H_5	Br	H	7c	86 (0,2)	1,4492(24)		$C_6H_{12}O_4PBr$	27,80	27,95	4,63	4,70	11,97	11,79	30,89	31,05	
C_2H_5	H	Br	7d													
nC_4H_9	Br	H	7e	108 (0,2)	1,4381(24)		$C_{10}H_{20}O_4PBr$	38,09	38,21	6,35	6,43	9,84	9,75	25,40	25,55	
nC_4H_9	H	Br	7f													
CH_3	Br	Br	8a	97 (0,2)	1,4931(25)		$C_4H_7O_4PBr_2$	15,48	15,40	2,26	2,25	10,00	9,85	51,61	51,78	

TABLEAU VI



Produits				N°	Eb (mm Hg)	n_D^t (t°C)	d_4^t (t°C)	Formule brute	Analyse Centesimale						Réf.
									C%		H%		P%		Cl ou Br%		
R	R'	R''	R'''						Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	
CH_3	CH_3	H	H	9a	70 (3,0)	1,4188 (23)	1,136 (23)										62,63
C_2H_5	CH_3	H	H	9b	81 (4,0)	1,4179 (25)	1,071 (25)										62 à 67
nC_4H_9	CH_3	H	H	9c	99 (0,7)	1,4260 (25)	0,997 (25)										62
C_6H_5	CH_3	H	H	9d	148 (0,2)	1,5378 (21)	1,182 (21)	$C_{15}H_{15}O_4P$	62,07	62,19	5,17	5,21	10,69	10,81			
CH_3	CH_2Br	H	H	10a	100 (1,0)	1,4685 (25)	1,532 (25)	$C_5H_{10}O_4PBr$	24,48	24,37	4,08	4,19	12,65	12,71	32,65	32,75	
C_2H_5	C_2H_5	H	H	11b	83 (0,8)	1,4304 (24)		$C_8H_{17}O_4P$	46,15	46,30	8,17	8,24	14,90	15,01			
C_2H_5	CH_3CHBr	H	H	12b	104 (0,5)	1,4599 (23)		$C_8H_{16}O_4PBr$	33,45	33,60	5,57	5,62	10,80	11,00	27,87	27,50	
CH_3	CH_3	CH_3	H	13a	77 - 79 (3,0)	1,4289 (25)	1,139 (25)	$C_6H_{13}O_4P$	40,00	40,15	7,22	7,31	17,22	17,10			
CH_3	CH_3	H	CH_3	13b													
C_2H_5	CH_3	CH_3	H	13c	94 - 96 (5,0)	1,4272 (20)											68
C_2H_5	CH_3	H	CH_3	13d													32
CH_3	CH_3	C_6H_5	H	14a	122-125 (0,8)	1,5166 (23)		$C_{11}H_{15}O_4P$	54,54	54,69	6,20	6,31	12,81	12,75			
CH_3	CH_3	H	C_6H_5	14b													
C_2H_5	CH_3	C_6H_5	H	14c	137-140 (1,5)	1,5049 (25)		$C_{13}H_{19}O_4P$	57,77	57,88	7,04	7,15	11,48	11,60			
C_2H_5	CH_3	H	C_6H_5	14d													
CH_3	$CH_2-CH_2CH_2-CH_2$		H	15a	118 (6,0)	1,4560 (25)	1,159 (25)	$C_8H_{15}O_4P$	46,60	46,72	7,28	7,35	15,05	15,17			105
C_2H_5	$CH_2-CH_2CH_2-CH_2$		H	15b	128 (6,0)	1,4520 (20)											66
CH_3	C_6H_5	H		16a	143 (3,0)	1,5148 (23,5)	1,209 (23,5)	$C_{10}H_{13}O_4P$	52,63	52,77	5,70	5,85	13,59	13,42			
C_2H_5	C_6H_5	H	H	16b	156 (6,0)	1,5023 (20)											66,69
C_6H_5	C_6H_5	H	H	16c	Non distillé*			$C_{20}H_{17}O_4P$	68,18	68,30	4,83	4,91	8,81	8,92			
CH_3	C_6H_5	Br	H	17a	140 (0,3)	1,5471 (24)		$C_{10}H_{12}O_4PBr$	39,09	39,21	3,90	4,01	10,10	9,95	26,06	26,20	
CH_3	C_6H_5	H	Br	17b													
C_2H_5	OCH_3	Cl	Cl	18b	105 (0,8)	1,4512 (20)	1,297 (21)										60,61

* Voir partie expérimentale

Les déplacements chimiques du 31P (Tableau IV) sont nettement plus faibles que ceux des phosphates non cycliques (cf : chapitre sur l'analyse RMN). On peut remarquer la valeur élevée de la constante ^3JPHb = 26,0 Hz (composé 19a) en comparaison de ^3JPHa = 12,0 Hz. Cette valeur est toutefois inférieure à celle du composé 19 où l'on a : $^3JPH\alpha$ = 33,6 Hz (80).

IV - CONCLUSION

L'utilisation de la réaction de Perkow nous a permis de synthétiser une série de phosphates énoliques diversement substitués sur l'enchaînement énolique et sur le groupement phosphate. Les composés sont obtenus avec de bons rendements, dans le cas des aldéhydes α-halogénés, avec des rendements moindres avec les cétones α-halogénées. Les sous produits formés peuvent être dans la plupart des cas aisément éliminés.

V - PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies en phase gazeuse ont été realisées sur un appareil HEWLET PACKARD 5750 B, détecteur à ionisation de flamme, colonne 1/8 inch × 2m ; phase silicone GE-SE 30 à 5 % ; support chromosorb W.A.W. DMCS 80/100 mesh; gaz vecteur : azote U, p = 3 bars, débit 20 cm^3/mn ; température du four : programmation suivant produits.

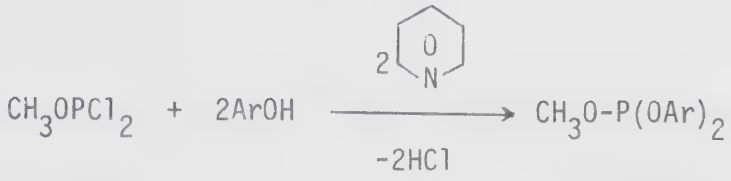
L'analyse élémentaire des composés a été effectuee par les services de microanalyses du département de Chimie organique de Marseille-Saint-Jerôme et du C.N.R.S. de Montpellier.

Les spectres de résonance magnetique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN H A100 ou A 60.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER, modèle Infracord.

V - 1 - Préparation des phosphites

Les diphénylméthylphosphite et diparacrésylméthylphosphite sont obtenus par action du phénol ou du paracrésol sur le dichloro-méthylphosphite en présence de pyridine. Le mode opératoire utilisé est analogue à celui utilisé par GRIFFIN et BURGER (85-86).



Les constantes physiques de ces composés sont rassemblées dans le tableau VII(*). Les autres phosphites utilisés sont commerciaux.

TABLEAU VII

Phosphite	Eb (°C/mmHg)	n_D^t (°C)	d_4^t (°C)	Rdt (%)
CH_3OPCl_2	93/760	1,4774 (20)	1,405 (20)	80
$(CH_3O)P(OC_6H_5)_2$	118/1,0	1,5520 (20)	1,159 (20)	60
$CH_3OP(OC_6H_4pCH_3)_2$	140/0,5	1,5485 (20)	1,111 (20)	60

V - 2 - Préparation des composés carbonylés α-halogénés

a) La synthèse du chloracétaldéhyde a été réalisée à partir du procédé de la Société Pechiney (87), dont la mise au point a été étudiée par ROUSTANT (88).

L'hémihydrate obtenu (89), qui est un solide blanc, se conserve bien à l'abri de la lumière.

Le passage de l'hémihydrate au chloracétaldehyde anhydre est effectué en faisant passer les vapeurs d'hémihydrate dans un ballon rempli de chlorure de calcium maintenu aux environs de 100° C.

(*) Nous tenons à remercier L. COSTA pour avoir synthétisé ces dérivés.

Le rendement est relativement faible (30 %) mais le produit obtenu, (très instable et qui noircit très rapidement) permet d'obtenir des phosphates vinyliques purs (*).

b) L'α-chloropropanal est obtenu par chloration du propanal en milieu acide. Le mode opératoire utilisé est inspiré de GUINOT et coll. (90) et de celui décrit par DICK (91).

c) L'α-bromoisobutyraldéhyde (92,93) le bromo-2 diphényl-2,2 éthanal (Eb_1 = 152°C n_D^{22} = 1,6103 Analyse : $C_{14}H_{11}OBr$: C % calc. : 61,09 tr. : 61,30 ; H % calc. :4,00, tr. : 4,15 ; Br % : calc. : 29,09, tr. : 28,75), la dibromoacétone-1,3 (94) et l'α,α-dibromoacétophénone (95) sont obtenus par bromation directe en solution dans un mélange H_2O-HBr 6N.

d) Le bromal et le dibromacétaldéhyde sont obtenus par bromation directe du paraldéhyde (96).

e) La monochloracétone (97), la chloro-1 butanone-2 (98), la chloro-3 butanone-2 (98) et la chloro-1 phényl-1 acétone (99) sont obtenus par chloration directe avec le chlorure de sulfuryle, à partir des cétones correspondantes.

Les autres composés sont des produits commerciaux.

V - 3 - Synthèses des phosphates non cycliques

Tous les phosphates l'ont été à partir d'un appareillage et d'un mode opératoire commun. Afin d'obtenir de bons rendements il est nécessaire d'utiliser des phosphites fraichement distillés et des composés carbonylés α-halogénés rigoureusement anhydres. Les pourcentages donnés dans les tableaux I, II et III sont déterminés par pesée des produits obtenus par distillation.

Les données IR ne seront pas détaillées. On peut indiquer cependant le domaine des fréquences les plus caractéristiques :

(*) On peut trouver une description des propriétés toxiques du chloracétaldéhyde anhydre dans "Chloracétaldéhyde", Dow Chemical Co., Code n° 164-12, Juin 1958.

a) pour l'enchaînement carboné $\nu(c = c^{H})$: 3100, 1650, 920 cm^{-1}

b) pour le groupement phosphate (100) : ν(P-Cl) : 425-440 cm^{-1} (101)

ν(P=O) : 1240-1250 cm^{-1} (102)

ν(P-O-C) : 1100-900 cm^{-1} (103)

V -3-1 - Appareillage

On utilise un ballon de 250 ml ou de 500 ml à trois tubulures suivant que la réaction n'est pas ou est effectuée en solution éthérée.

Le ballon est équipé d'une arrivée d'azote, d'un thermomètre, d'un chandelier à trois tubulures muni d'une ampoule à verser, d'un vibroagitateur, d'un condenseur avec piège à humidité. Le ballon peut être chauffé à l'aide d'un bain de polyéthylène glycol. Il peut être refroidi par un mélange glace-eau.

V - 3-2 - Mode opératoire général

On introduit 0,3 mole de phosphite en solution étherée (100 cm^3) ou non, dans le ballon. On ajoute lentement par l'ampoule à verser 0,3 mole de composé carbonylé α-halogéné. Les températures indiquées dans les tableaux I et II sont relatives au début et à la fin de l'addition. Il est possible d'observer en général le déroulement de la réaction par le dégagement d'halogénure d'alcoyle. Si l'halogénure d'alcoyle est condensé et reflué dans le ballon réactionnel (cas des dérivés diéthyliques et dinbutyliques), il est nécessaire de remplacer le condenseur par une colonne à distiller afin d'enlever cet halogénure pour éviter la formation de phosphonate résultant d'une réaction de Michaelis-Arbuzov entre l'halogénure d'alcoyle et le phosphite.

Lorsque l'on utilise des composés carbonylés polyhalogénés, la réaction étant très exothermique, il est nécessaire de refroidir le milieu réactionnel. Une fois le dégagement gazeux terminé, on élève la température de 10° C environ et on maintient le chauffage pendant une heure. Le milieu réactionnel est ensuite distillé sous pression réduite pour éviter une polymérisation thermique. Dans le cas des phosphates diméthyliques, la rectification sur colonne à bande tournante est possible et on peut obtenir des phosphates énoliques purs $>$ 95 % (C.P.G.) totalement débarrassés du phosphonate.

V - 3-3 - Remarques

a) l'α-chlorocyclohexanone (solide à température ambiante) est ajoutée sous forme de solution étherée (50 cm^3 d'éther anhydre pur pour 0,3 mole de cétone).

b) Pour les réactions avec l'ωchloroacétophénone, c'est le phosphite qui est ajouté goutte à goutte à la cétone préalablement placée dans le ballon de réaction.

c) l'action de la chloracétone sur le diphénylméthylphosphite conduit à un mélange de : 50 % de vinylphosphate
50 % de β-cétophosphonate

Bien que les points d'ébullition des deux composés soient assez proches, nous avons pu obtenir ces composés pratiquement purs (90 % par C.P.G.).

Le β-cétophosphonate distille le premier :

Eb 0,2 = 135° C n_D^{21} = 1,5435 d_4^{21} = 1,228

Analyse : $C_{15}H_{15}O_4P$		C	H	P
	Calc. % :	62,07	5,21	10,67
	Tr.	61,53	5,62	10,11

I.R. : ν(C=O) : 1750 ; ν(P=O) : 1190 ; ν(P-O-C) : 1010, 1025, 950.
ν(C=C aromatique) : 1600, 1490. Il est difficile de localiser les bandes dues au groupement P-C du phosphonate qui se situent entre 800 et 650 cm^{-1} (104).

R.M.N. :

$$\underset{c}{(\text{ØO})_2}\underset{\|\atop O}{P}-\underset{a}{CH_2}-\underset{\|\atop O}{C}-\underset{b}{CH_3}$$

δ_a = 3,2 10^{-6} J PHa = 22,0 Hz (valeur en accord avec les résultats proposés par DAVID et coll. (106).
δ_b = 2,15 10^{-6}
δ_c = 7,10 10^{-6}
δ 31P = - 13,97 10^{-6} par rapport à H_3PO_4 à 85 %.

Les constantes physiques du méthyl-1 vinylphosphate diphénylique 9d se trouvent dans le tableau VI.

d) Le produit brut de la réaction entre l'ωchloroacétophénone et le diphénylméthylphosphite n'a pas été distillé par crainte de polymérisation thermique. Néanmoins, le chromatogramme du produit brut de la réaction montre que le phosphite a totalement réagi et que l'on a essentiellement un seul produit. Le spectre RMN montre que c'est le vinylphosphate qui s'est formé (protons vinyliques à 5,22 10^{-6}) confirmé par le spectre I.R. En effet, on observe deux bandes d'absorption à 1630 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} ce qui montre que le noyau aromatique en α de la double liaison est conjugué avec celle-ci.

V - 3-4 - Synthèse du composé 12b

On place dans un ballon de 500 cm^3 équipé d'un système d'agitation, d'une ampoule à verser et d'un réfrigérant 43,3 g de NBP (0,19 mole) en suspension dans 200 cm^3 de CCl_4 anhydre et 0,05 g de péroxyde de benzoyle. Le mélange est porté à reflux. On ajoute lentement 39,5 g (0,19 mole) d'éthyl-1 vinylphosphate diéthylique 11b, tout en maintenant le milieu réactionnel à reflux.

La réaction est terminée au bout de 3 heures. Le phtalimide formé est éliminé par filtration et le tétrachlorure de carbone est chassé sous vide. Le liquide résiduel est distillé sous pression réduite pour enlever la bromo-1 butanone-2 susceptible de se former (82). La fraction lourde est distillée sous vide poussé et on obtient après une deuxième distillation le produit 12b (pureté 90 % par C.P.G.) Rdt = 40 %.

V - 4 - Synthèses des phosphates cycliques 19a et 20a

Le glyoxal anhydre est obtenu à partir du trimère de glyoxal bihydraté. La réaction de déshydratation avec P_2O_5 est effectuée selon une méthode décrite par HARRIES (81) modifiée par RAMIREZ (80). Il est nécessaire d'effectuer un montage rigoureusement anhydre et de mélanger intimement le P_2O_5 et l'hydrate de glyoxal sinon la réaction est difficile à contrôler et peut devenir explosive.

V - 4-1 - Méthoxy-2 oxo-2 dihydro-4,5 dioxaphosphole-1,3,2 19a

Dans un tricol de 500 cm^3 équipé d'une agitation, d'un condenseur à reflux muni d'un piège à humidité, on place 0,5 mole de chlorodiméthylphosphite fraîchement distillé et 50 cm^3 de benzène anhydre. On fait arriver les vapeurs jaunes de glyoxal monomère (0,5 mole) entraînées par un léger courant d'azote dans le ballon contenant le chlorophosphite.

La réaction est fortement exothermique et est maintenue à 20° C par un mélange glace-eau. Le benzène est chassé sous vide. Le liquide incolore résiduel est distillé sous pression réduite. Une quantité importante du produit se polymérise au cours de la distillation (Tableaux III et IV).

V - 4-2 - Méthoxy-2 oxo-2 diméthyl-4,5 dioxaphosphole-1,3,2 20a

Dans un ballon de 250 cm^3 à trois tubulures équipé d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'un chandelier surmonté d'une ampoule à verser, d'un condenseur à reflux avec piège à humidité et d'une agitation, on place 34 g (0,265 mole) de chlorodiméthylphosphite. On porte le ballon à 90° C et on ajoute goutte à goutte 23 g (0,265 mole) de butanedione-2,3. L'addition terminée, on distille sous vide le milieu réactionnel (Tableaux III et IV).

VI - BIBLIOGRAPHIE

(1) W. PERKOW, K. ULLERICH et F. MEYER, Naturwissenschaften, 1952, 39, 353; Chem. Abstr. 1953, 47, 8248.

(2)a F.W. LICHTENTHALER, Chem. Rev., 1961, 61, 607.

b B.A. ARBUZOV, Colloque International sur le Phosphore, PARIS 1969.

(3) T.C. BRUICE et S.J. BENKOVIC, "Bioorganic Mechanisms" W.A. BENJAMIN, INC, New-York, 1966, Vol. 2.

(4) W. KIESSLING, Chem. Ber., 1935, 68, 597.

(5) W. KIESSLING, Chem. Ber., 1936, 69, 2331.

(6) C.J. GRUNDMANN et R.F. RATZ, Brevet Américain n° 2788 358 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 10831.

(7) Y. NISHIZAWA, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 1961, 25, 61 ; Chem. Abstr., 1961, 55, 10358 b.

(8) Y. NISHIZAWA, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 1961, 25, 66 ; Chem. Abstr., 1961, 55, 10358 d.

(9) Y. NISHIZAWA, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 1961, 25, 150 ; Chem. Abstr., 1961, 55, 14352 e.

(10) Y. NISHIZAWA, et T. MIZUTANI, Brevet Japonais n° 2 926 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 24552.

(11) Y. NISHIZAWA, et M. NAKAGAWA, Brevet Japonais n° 2 919 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 20985.

(12) N. KREUTZKAMP, J. PLUHATSCH et H. SCHINDLER, Arch. Pharm., 1960, 293, 900, Chem. Abstr., 1961, 55, 3499.

(13) H. MATSUI et Y. NISHIZAWA, Brevet Japonais n° 3899 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 23170.

(14) H. MATSUI et Y. NISHIZAWA, Brevet Japonais n° 9298 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 9196.

(15) I.J. BOROWITZ, S. FIRTENBERG, E.W.R. CASPER et R.K. CROUCH, J. Org. Chem., 1971, 36, 3282.

(16) J.F. MARECEK et D.L. GRIFFITH, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 917.

(17) B. MILLER, H. MARGULIES, T. DRABB, Jr. et R. WAYNE, Tetrahedron Letters, 1970, 3801.

(18) B. MILLER, H. MARGULIES, T. DRABB, Jr. et R. WAYNE, Tetrahedron Letters, 1970, 3805.

(19) E.L. GEFTER et M.I. KABACHNIK, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1957, 114, 541 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 295.

(20) F.H. BABERS et N. MITLIN, J. Econ. Entomol., 1955, 48, 430 ; Chem. Abstr., 1956, 50, 7380.

(21) W.F. BARTHEL, B.H. ALEXANDER, P.A. GIANG, et S.A. HALL, J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 2424.

(22) A.G. FARBENFABRIKEN BAYER, Brevet Anglais n° 771 634, Chem. Abstr. 1957, 51, 14785.

(23) W. LORENZ, Brevet Allemand n° 1003720 ; Chem. Zentr., 1957, 8629.

(24) W. LORENZ, A. HENGLEIN et G. SCHRADER, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2554.

(25) R.L. METCLAF, T.R. FUKUTO et R.B. MARCH, J. Econ. Entomol., 1959, 52, 44.

(26) R. MUHLMANN et G. SCHRADER, Z. Naturforsch., 1957, 12b, 196.

(27) W. PERKOW, Brevet Allemand n° 1024945 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 7561.

(28) I.S. BENGELSDORF, J. Org. Chem., 1956, 21, 475.

(29) W. DEDEK, H. KOCH, G. UHLENHUT et F. BROSE, Z. Naturforschg., 1969, 24b, 663.

(30) V.S. ABRAMOV et A.S. KAPUSTINA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1956, 111, 1243 Chem. Abstr., 1957, 51, 9473.

(31) V.S. ABRAMOV et A.S. KAPUSTINA, Zhur, Obshcheĭ Khim., 1957, 27, 1012 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 3666.

(32) B.A. ARBUZOV, Chem. Soc. (London), Spec. Pub., 1957, 8, 47.

(33) B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA et N.A. POLEZHAEVA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1956, 111, 107 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 8001.

(34)a G. STURTZ, Thèses Paris, 1964.

b R.H. CHURI et C.E. GRIFFIN, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1824.

c B.A. ARBUZOV, N.A. POLEZHAEVA et V.S. VINOGRADOVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Soc. Khim., 1967, 1146.

(35) B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA et N.A. POLEZHAEVA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1958, 121, 641 ; Chem. Abstr., 1959, 53, 1180.

(36) B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA et N.A. POLEZHAEVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1959, 41; Chem. Abstr., 1959, 53, 15035.

(37) B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA et N.A. POLEZHAEVA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1959, 128, 81 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 1348.

(38) B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA et N.A. POLEZHAEVA, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim Nauk, 1960, 832; Chem. Abstr., 1960, 54, 24454.

(39) E.M. GAYDOU, Travaux en cours.

(40) F. CRAMER et D. VOGES, Chem. Ber., 1959, 92, 952.

(41) J.F. ALLEN, S.K. REED, O.H. JOHNSON et N.J. BRUNSVOLD, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3715.

(42) R.W. UPSON, Brevet Américain n° 2557805 ; Chem. Abstr., 1951, 45, 8298.

(43) R.W. UPSON, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 1763.

(44) R.C. DE SELMS et T.W. LIN, J. Org. Chem., 1967, 32, 2023.

(45) W.R. DIVELEY, Brevet Américain n° 2864741 ; Chem. Abstr., 1959, 53, 19057.

(46) R.L. Mc CONNEL et H.W. COOVER, Brevet Américain n° 2912450, Chem. Abstr., 1960, 54, 14350.

(47) R.L. Mc CONNEL et J.B. DICKEY, Brevet Américain n° 2861093, Chem. Abstr., 1960, 54, 1316.

(48) R.C. MORRIS et J.L. VAN WINKLE, Brevet Américain n° 2744128 ; Chem. Abstr. 1958, 52, 1208.

(49) H.H. WASSERMAN et D. COHEN, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 4435.

(50) E. BAER, L.J. CIPLIJAUSKAS et T. VISSER, J. Biol. Chem., 1959, 234, 1.

(51)a A.N. NESMEYANOV, I.F. LUTSENKO et Z.M. TUTIANOVA, Izvest, Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk, 1949, 601 ; Chem. Abstr., 1950, 44, 7225.

b A.N. NESMEYANOV, I.F. LUTSENKO, Z.S. KRAITS et A.P. BOKOVOI, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1959, 124, 1251 ; Chem. Abstr., 1959, 53, 16931.

(52) I.F. LUTSENKO et Z.S. KRAITS, Zhur. Obshch. Khim., 1962, 32, 1663 ; Chem. Abstr., 1963, 58, 4408.

(53) E.M. GAYDOU, Mémoire en cours de publication.

(54) I.F. LUTSENKO et Z.S. KRAITS, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R, 1960, 132, 612 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 24346.

(55) B. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 8205.

(56)a P.S. MAGEE, Tetrahedron Letters, 1965, 3995.

b C.E. GRIFFIN, W.G. BENTRUDE et G.M. JOHNSON, Tetrahedron Letters, 1969, 969.

(57) W. PERKOW, Chem. Ber., 1954, 87, 755.

(58) R.R. WHETSTONE et D.HARMAN, Brevet Américain n° 2765331 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 5816.

(59) FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, Brevet Anglais n° 784985 ; Chem Abstr., 1958, 52, 8195.

(60) V.S. ABRAMOV et A.E. MAIKOVA, Trudy Kazan. Khim. - Tekhnol. Inst. Im. S.M. Kirova, 1959, 26, 109 ; Chem. Abstr., 1960, 54, 24346.

(61) I.R. GEIGY, A.-G., Brevet Anglais n° 767 225 ; Chem. Abstr., 1957, 51, 18456.

(62) A.N. PUDOVIK et V.P. AVERY'ANOVA, Zhur Obshcheĭ Khim., 1956, 26, 1426 ; Chem. Abstr., 1956, 50, 14512.

(63) A.N. PUDOVIK, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 1955, 105, 735 ; Chem. Abstr. 1956, 50, 11230.

(64) A.J. SPEZIALE et R.C. FREEMAN ; J. Org. Chem., 1958, 23, 1883.

(65) J.F. ALLEN et O.H. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2871.

(66) A.N. PUDOVIK, Zhur. Obshcheĭ Khim., 1955, 25, 2173 ; Chem. Abstr., 1956, 50, 8486.

(67) H.I. JACOBSON, M.J. GRIFFIN, S. PREIS et E.V. JENSEN ; J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 2608.

(68) A.N. PUDOVIK et L.G. BIKTIMIROVA ; Zhur, Obshcheĭ Khim., 1957, 27, 1708; Chem. Abstr., 1958, 52, 3714.

(69) F.W. LICHTENTHALER, Dissertation, Université de Heidelberg, 1959.

(70) A.G. FARBENFABRIKEN, Brevet Anglais n° 804080 ; Chem. Abstr. 1959.

(71) A.R. STILES, C.A. REILLY, G.R. POLLARD, C.H. TIEMAN, L.F. WARD, D.D. PHILIPS, S.B. SOLOWAY et R.R. WHETSTONE, J. Org. Chem., 1961, 26, 3960.

(72) A.E. ARBUZOV, Ber.,1905, 38, 1171.

(73) A.E. ARBUZOV, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1910, 42, 395 ; Chem. Abstr., 1911, 5, 1397.

(74) A. MICHAELIS et T.H. BECKER, Ber., 1897, 30, 1003.

(75) A. MICHAELIS et R. KUEHNE, Ber., 1898, 31, 1048.

(76) V.A. KUKHTIN et I.P. GOZMAN, DAN S.S.S.R., 1964, 158, 157.

(77) I.P. GOZMAN et V.A. KUKHTIN, Zhur. Obshch. Khim., 1967, 37, 881.

(78) F. RAMIREZ, O.P. MADAN et C.P. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 670.

(79) D. SWANK, C.N. CAUGHLAN, F. RAMIREZ, O.P. MADAN et C.P. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6503.

(80) F. RAMIREZ, S.L. GLAZER, A.J. BIGLER et J.F. PILOT, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 496.

(81) C. HARRIES et P. TEMME, Ber., 1907, 40, 166.

(82)a G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT, J.C. TRAYNARD et E. GAYDOU, Bull. Soc. Chim., 1969, 1304.

b E. GAYDOU, J. LLINAS, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, Ann. Fac. Sci. Marseille, 1970, 43, 83.

(83)a I.R. COX et F.W. WESTHEIMER, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 5441.

b L. KEAY et E.M. CROOK, J. Chem. Soc., 1961, 710.

(84) J.R. PARK et J.R. PARTINGTON, J. Chem. Soc., 1924, 125, 72.

(85) B.S. GRIFFIN et A. BURGER, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2336.

(86) INORGANIC SYNTHESES - Mc. GRAW HILL et Cie - Londres, 1953, Vol. 4, p. 63.

(87) ALAIS-FROGES et CAMARGUE, Brevets Français n° 662361 du 15.10.1928 et n° 979133 du 30.11.1948.

(88) J.C. ROUSTANT, D.E.S., Fac. Sciences, MARSEILLE, 1967.

(89) DOW CHEMICAL COMPANY, Brevet Américain n° 2540998 du 6.2.1951.

(90) H. GUINOT et J. TABUTEAU, C.R. Acad. Sci., 1950, 231, 234.

(91) R. DICK, Brevet Américain n° 3240813 du 5.3.1966, Chem. Abstr., 1966, 64, 15744.

(92) T.A. FAVORSKAYA et D.A. SHKURGINA, Zhur. Obshch. Khim., 1955, 25, 747 ; Chem. Abstr., 1956, 50, 2427i

(93) L.A. YANOVSKAYA et A.P. TERENTIEV, Zhur. Obshch. Khim., 1952, 22, 1958 ; Chem. Abstr., 1953, 47, 9258g.

(94) HJELT et SIVEN, Ber., 1888, 21, 3288.

(95) EVANS et BROOKS, J. Amer. Chem. Soc., 1908, 30, 406.

(96)a F.A. LONG et J.W. HOWARD, Org. Synth., 1937, 17, 18.

b B. MYLO, Ber., 1912, 45, 645.

(97) E.R. BUCHMAN et H. SARGENT, J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 401.

(98)a CURD et ROBERTSON, J. Chem. Soc., 1933, 717.

b FIERENS, Bull. Soc. Chem. Belges, 1955, 64, 772.

(99)a F.G. BORDWELL et R.G. SCAMEHORN, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6751.

b G.M. BENNETT et B. JONES, J. Chem. Soc., 1935, 1815.

(100) D.E.C. CORBRIDGE, "TOPICS IN PHOSPHORUS CHEMISTRY", Vol. 6, M. GRAYSON et E.J. GRIFFITH Ed., Interscience Publishers, 1969, p. 235.

(101) R.A. CHITTENDEN et L.C. THOMAS, Spectrochim. Acta., 1965, 21, 861.

(102)a E.M. POPOV, T.A. MASTRYUKOVA, N.P. RODIONOVA et M.I. KABACHNIK, Zh. Obshch. Khim., 1959, 29, 1998.

b L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN, Spectrochim. Acta., 1964, 20, 467.

(103) L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN, Spectrochim. Acta., 1964, 20, 489.

(104) C. LAFITTE - Thèses, Montpellier, 1955.

(105)a P.A. CHOPARD, V.M. CLARK, R.F. HUDSON et A.J. KIRBY, Tetrahedron, 1965, 21, 1961.

b P.A. CHOPARD, R.F. HUDSON et G. KLOPMAN, J. Chem. Soc., 1965, 1379.

(106) H. DAVID, G. MARTIN, G. MAVEL et G. STURTZ, Bull. Soc. Chim., 1963, 1616.

B - ETUDE EN RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I - INTRODUCTION

II - PHOSPHATES ENOLIQUES NON SUBSTITUES SUR LE CARBONE 1

- II - 1 - Introduction
- II - 2 - Généralités
- II - 3 - Résultats
  - II - 3 - 1 - Etude à température ambiante
  - II - 3 - 2 - Etude à différentes températures
  - II - 3 - 3 - Signe des constantes de couplage
- II - 4 - Discussion des résultats
  - II - 4 - 1 - Cas des composés 2, 6 et 12
  - II - 4 - 2 - Cas des composés 17, 23 et 24
  - II - 4 - 3 - Variation de $^4J_{POCCH}$
  - II - 4 - 4 - Cas particulier du composé 6
  - II - 4 - 5 - Calcul des déplacements chimiques des protons vinyliques.
- II - 5 - Conclusion
- II - 6 - Bibliographie

III - PHOSPHATES ENOLIQUES SUBSTITUES SUR LE CARBONE 1

- III - 1 - Introduction
- III - 2 - Généralités
- III - 3 - Résultats
  - III - 3 - 1 - Phosphates d'énols comportant un groupement méthyle sur le carbone 1
  - III - 3 - 2 - Phosphates d'énols comportant un groupement phényle sur le carbone 1
  - III - 3 - 3 - Phosphates d'énols diversement substitués
- III - 4 - Discussion des résultats
  - III - 4 - 1 - Cas des composés substitués par un méthyle sur le carbone 1

III - 4 - 2 - Cas des composés substitués par un phényle sur le carbone 1

III - 4 - 3 - Calcul des déplacements chimiques des protons vinyliques

III - 4 - 4 - Constantes de couplage $^{5}J_{POCCCH}$

III - 5 - Conclusion

III - 6 - Bibliographie

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

V - CONCLUSION

VI - ANNEXE

I - INTRODUCTION

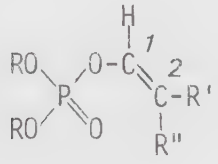
Cette étude a pour but de :

a) connaître les facteurs qui influent sur la valeur des constantes de couplage phosphore-proton et de mieux connaître ainsi la nature de ce couplage,

b) faire une étude conformationnelle des phosphates énoliques à partir des valeurs des constantes de couplage.

Nous avons divisé cette étude en deux parties suivant la nature des substituants sur l'enchainement énolique.

Nous envisageons, tout d'abord, l'étude de 25 phosphates énoliques du type suivant :



où le substituant sur le carbone 1 est un atome d'hydrogène. La grande sensibilité de la constante $^3J_{POCH}$ nous permettra d'amorcer une analyse quantitative du phénomène.

Dans une deuxième partie, nous envisageons l'étude essentiellement du point de vue qualitatif de 39 phosphates énoliques diversement substitués sur les carbones 1 et 2.

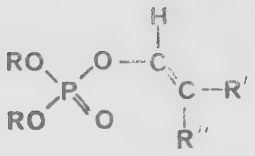
II - PHOSPHATES D'ENOLS NON SUBSTITUES SUR LE CARBONE 1

II - 1 - Introduction

L'analyse conformationnelle par résonance magnétique nucléaire de dioxaphosphorinanes (16, 17, 23 à 29) et de composés cycliques de geométrie connue (19, 30 à 32) a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années . Il a été possible de constater que la constante $^3J_{POCH}$ dépendait de l'angle diédre formé par les plans définis par les atomes P-O-C et O-C-H. Cette dépendance est similaire à la relation bien connue de KARPLUS (34) dans le cas de $^3J_{HCCH}$.

TABLEAU I

Phosphates énoliques étudiés



N°	R	R'	R''
1	CH_3	H	H
2	C_2H_5	H	H
3	nC_4H_9	H	H
4	C_6H_5	H	H
5	$pCH_3C_6H_4$	H	H
6	CH_3	CH_3	H
7	CH_3	H	CH_3
8	C_2H_5	CH_3	H
9	nC_4H_9	CH_3	H
10	$pCH_3C_6H_4$	CH_3	H
11	CH_3	C_2H_5	H
12	CH_3	Cl	H
13	CH_3	Br	H
14	C_2H_5	Br	H
15	nC_4H_9	Br	H
16	CH_3	C_6H_5	H
17	CH_3	H	Cl
18	CH_3	H	Br
19	C_2H_5	H	Br
20	nC_4H_9	H	Br
21	⌀	H	CN
22	CH_3	CH_3	CH_3
23	CH_3	C_6H_5	C_6H_5
24	CH_3	Cl	Cl
25	CH_3	Br	Br

Récemment BOTHNER-BY et coll. (35) ont montré que la constante $^3J_{POCH}$ était fonction de la température dans le cas du tris-néopentylphosphate et du tris-(β-chloroéthyl)phosphate.

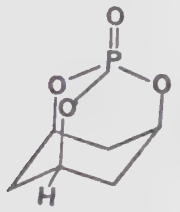
Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude de ce type dans le cas des phosphates énoliques. Les composés étudiés sont rassemblés dans le tableau I.

Nous nous sommes volontairement limités aux phosphates énoliques ne comportant pas de substituant sur le carbone 1.

Les conclusions obtenues à partir de la constante $^3J_{POCH}$ nous permettront d'envisager les possibilités d'existence de certaines conformations et d'expliquer le comportement particulier des constantes $^4J_{P-O-C=C-H}$.

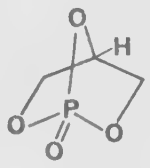
II - 2 - Généralités

Dans le cas de molécules à squelette rigide comme les composés 26, 27, 28 et 29 (figure 1), il est possible de remarquer une dépendance entre $^3J_{POCH}$ et l'angle dièdre formé par ces quatre atomes.



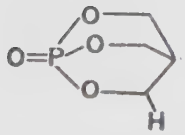
26

$^3J_{PH}$ = 20Hz (30)



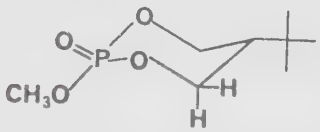
27

$^3J_{PH}$ = 24Hz (32)



28

$^3J_{PH}$ = 6,5Hz (33)



29

$^3J_{PHe}$ = 22,8Hz

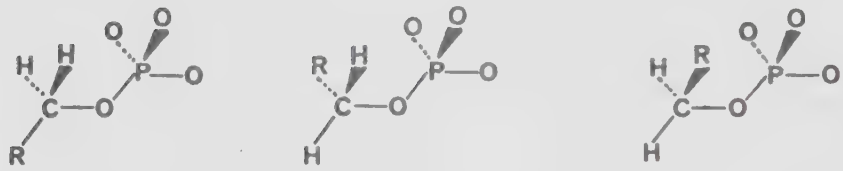
$^3J_{PHa}$ = 1,1 Hz (29)

Figure 1 - Dépendance dièdrale de $^3J_{PH}$

Dans le cas de mono et dialcoylphosphates, TSUBOI et coll. (36) ont étudié les équilibres conformationnels de ces composés dans l'eau lourde. Les conformations stables sont représentées sur la figure 2 et ces auteurs trouvent comme valeurs des constantes de couplage :

$$^{3}J_{POCH\ Trans} = 28\ Hz$$

$$^{3}J_{POCH\ gauche} = 1{,}5\ Hz$$



(A) (B) (C)

Figure 2 - Conformations stables dans le cas des alcoylphosphates.

La valeur de $^{3}J_{POCH\ Trans} = 28$ Hz est nettement supérieure à celle observée dans le cas des composés cycliques 26, 27 et 29 où l'angle dièdre formé par ces 4 atomes est voisin de 180°. On peut donc penser que $^{3}J_{POCH}$ est fonction non seulement de l'angle dièdre défini par les atomes P-O-C-H mais aussi de l'angle dièdre défini par les quatre atomes O= P-O-C. BOTHNER-BY et coll. (35) ont montré que, dans le cas du triméthylphosphate, $^{3}J_{POCH}$ est constante lorsque la température varie.

Cela laisse supposer que la rotation autour de la liaison P-O est suffisamment rapide dans le cas de molécules non cycliques, pour ne pas affecter le couplage PH.

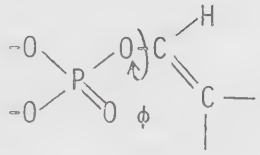
Il est possible, dans ces conditions, d'effectuer une analyse conformationnelle de l'enchainement énolique par rapport au groupement phosphate en étudiant les constantes de couplage :

$^{3}J_{POCH}$

$^{4}J_{POCCH}$ cisoïde

$^{4}J_{POCCH}$ transoïde

qui ne seront fonction que d'un seul angle dièdre ϕ formé par les plans définis par les atomes P-O-C et O-C = C.



II - 3 - Résultats

II - 3-1 - Etude à température ambiante

Elle porte sur 25 composés que nous avons divisés en deux catégories suivant la nature des substituants sur la double liaison :

a) les phosphates d'énols-(E)

b) les phosphates d'énols-(Z) et les phosphates d'énols disubstitués sur le carbone 2.

II - 3-1-1 - Vinylphosphates dialcoyliques

Les spectres de ces composés (1 à 5) ont été étudiés à l'aide d'une version adaptée du programme LAOCOON III et capable de calculer un système comportant 7 noyaux (6). Ces composés ayant déjà fait l'objet d'un mémoire (6), nous ne rappelons que les résultats.

Nous les avons rassemblés dans le tableau II. Remarquons que les groupements alcoxy fixés sur le phosphore ne perturbent pratiquement pas le système et que le proton cisoïde par rapport au groupement phosphate est plus déblindé que le proton transoïde.

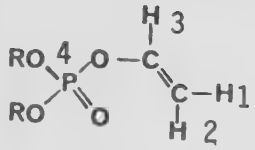
II - 3-1-2 - Propenylphosphates dialcoyliques

Les spectres de ces composés peuvent être résolus comme un système $A_3K\ M\ X$, le phosphore (X) intervenant comme une perturbation du 1er ordre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. Le groupement R ne perturbe que très peu les constantes de couplage J_{HH} et J_{PH}. On peut remarquer la faible valeur de $^3J_{POCH}$ dans le cas où le méthyle est cisoïde par rapport au groupement phosphate.

II - 3-1-3 - Influence d'un substituant sur le carbone 2 (transoïde par rapport au groupement phosphate)

Nous avons regroupé dans ce type de composés les dérivés disubstitués sur le carbone 2 (tableau V).

TABLEAU II



Influence du substituant R sur les vinylphosphates dialcoyliques

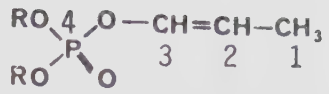
N°	R	δ (Hz) (**)				|J| (Hz)					
		1	2	3	4(*)	12	13	23	14	24	34
1	CH_3	456,97 ± 0,09	488,49 ± 0,09	658,08 ± 0,09	3,02	1,91 ± 0,13	6,04 ± 0,13	13,49 ± 0,13	2,85 ± 0,19	1,14 ± 0,19	6,61 ± 0,19
2	CH_3CH_2 (***)	455,41 ± 0,05	487,61 ± 0,05	661,12 ± 0,05	4,89	1,75 ± 0,07	5,95 ± 0,07	13,46 ± 0,07	2,90 ± 0,11	1,01 ± 0,11	6,57 ± 0,11
3	nC_4H_9	452,90 ± 0,06	485,81 ± 0,06	660,58 ± 0,06	4,67	1,75 ± 0,09	6,01 ± 0,09	13,53 ± 0,09	2,92 ± 0,12	1,04 ± 0,12	6,58 ± 0,12
4	C_6H_5	455,21 ± 0,09	489,73 ± 0,09	660,50 ± 0,09	16,59	2,22 ± 0,13	5,96 ± 0,13	13,53 ± 0,13	3,07 ± 0,19	1,13 ± 0,18	6,83 ± 0,18
5	$pCH_3C_6H_4$	451,83 ± 0,07	486,70 ± 0,07	658,83 ± 0,07	16,22	2,14 ± 0,11	6,05 ± 0,11	13,51 ± 0,11	3,11 ± 0,15	1,14 ± 0,15	6,78 ± 0,15

(*) en ppm par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe (enregistré à 40,5 MHz)

(**) en Hz par rapport au T.M.S.

(***) voir aussi réf. (1).

TABLEAU III



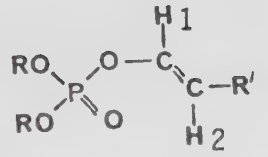
Influence du substituant R sur les propenylphosphates dialcoyliques

N°	R	δ (Hz) (**)					|J| (Hz)				
		1	2	3	4 (*)	12	13	23	14	24	34
6	CH_3 (E)	96,37 ± 0,15	321,22 ± 0,18	379,30 ± 0,15	2,76	6,97 ± 0,19	1,83 ± 0,17	12,50 ± 0,23	1,60 ± 0,31	1,45 ± 0,35	5,20 ± 0,30
7	CH_3 (Z)	98,75 ± 0,08	293,43 ± 0,08	380,15 ± 0,08	2,27	7,03 ± 0,08	2,07 ± 0,09	5,86 ± 0,11	1,22 ± 0,16	2,33 ± 0,15	3,82 ± 0,17
8	CH_3CH_2 (E)	94,06 ± 0,10	316,37 ± 0,10	377,28 ± 0,11	4,81	6,58 ± 0,11	1,48 ± 0,11	11,97 ± 0,15	1,41 ± 0,20	1,12 ± 0,21	5,63 ± 0,21
9	nC_4H_9 (E)	95,20 ± 0,26	316,54 ± 0,28	376,53 ± 0,29	4,51	7,59 ± 0,31	1,52 ± 0,30	12,66 ± 0,40	1,36 ± 0,52	2,63 ± 0,57	5,56 ± 0,57
10	$pCH_3C_6H_4$ (E)	89,51 ± 0,09	321,50 ± 0,10	382,42 ± 0,10	16,11	6,81 ± 0,10	1,38 ± 0,10	12,14 ± 0,14	1,44 ± 0,18	1,38 ± 0,20	5,44 ± 0,20

(*) en ppm par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe (enregistré à 40,5 MHz)

(**) en Hz par rapport au T.M.S.

TABLEAU IV



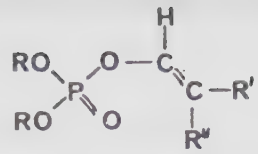
Influence du substituant R' sur les phosphates d'énols-(E)

N°	R	R'	$\delta 10^6$ (T.M.S.)					|JHH| (Hz)		|JPH| (Hz)		
			P (**)	H_1	H_2	R	R'	H_1H_2	H_1R'	PH_1	PH_2	PR
1	CH_3	H	3,02	6,58	4,88	3,78	4,57	13,5	6,0	6,6	1,14	11,5
6	CH_3	CH_3	2,76	6,30	5,35	3,75	1,60	12,5	1,8	5,2	1,46	11,5
11 (*)	CH_3	C_2H_5			5,38			12,3			1,4	
12	CH_3	Cl	3,10	6,80	6,14	3,82	-	11,4	-	7,1	1,5	11,5
13	CH_3	Br	2,76	6,86	6,17	3,78	-	11,4	-	7,3	1,3	11,0
14	C_2H_5	Br	5,43	6,85	6,14	δCH_2 = 4,10 δCH_3 = 1,32	-	11,2	-	7,2	1,15	$POCH_2$ 9,0
15	nC_4H_9	Br	5,23	6,82	6,09	δCH_2 = 3,97 $(CH_2)_2$= 1,55 δCH_3 = 0,95	-	11,5	-	7,5	1,25	
16 (*)	CH_3	C_6H_5			6,32			12,0			1,6	

(*) Ref (7)

(**) Par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe (enregistré à 40,5 MHz)

TABLEAU V



Influence du substituant R" sur les phosphates d'énols-(Z)

N°	R	R'	R"	$\delta 10^6$ (T.M.S.)					|JHH| (Hz)		|JPH| (Hz)		
				P (***)	H	R	R'	R"	HR'	H R"	PH	PR	PR'
7	CH_3	H	CH_3	2,27	6,33	3,78	4,88	1,65	5,86	2,1	3,83	11,5	1,46
17	CH_3	H	Cl	3,03	6,90	3,82	5,70	-	4,20	-	5,4	11,5	1,9
18	CH_3	H	Br	3,03	7,09	3,78	5,73	-	4,1	-	5,1	11	2,0
19	C_2H_5	H	Br	5,43	7,08	δCH_2 4,10 δCH_3 1,32	5,72	-	4,1	-	5,3	POCH$_2$ 9,0	2,15
20	nC_4H_9	H	Br	5,23	7,05	δCH_2 = 3,97 $\delta(CH_2)_2$ = 1,55	5,65	δCH_3 = 0,95	4,0		5,4		2,25
21(*)		H	CN		7,33	-	4,73	-	6,2		7,7		1,3
22	CH_3	CH_3	CH_3		6,22	3,75	1,64	1,64	1,6	1,6	5,2	11,0	
23	CH_3	C_6H_5	C_6H_5		6,95	3,64	7,25	7,25	-	-	4,8	11,3	-
24	CH_3	Cl	Cl	3,41(**)	7,03	3,82	-	-	-	-	5,5	11,5	-
25	CH_3	Br	Br	3,70	7,21	3,80	-	-	-	-	5,20	11,5	-

(*) Dans D_2O Ref. (4)

(**) δ = 3,60 Ref (11)

(***)Par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe (enregistré à 40,5 MHz)

La constante $^3J_{HH}$ cis varie entre 4,0 et 6,2 Hz. Si l'on ne tient pas compte du composé 21, on peut remarquer que $^3J_{POCH}$ comprise entre 3,8 et 5,5 Hz, est d'une façon générale inférieure aux dérivés inclus dans le tableau IV. En ce qui concerne $^4J_{POCCH}$ transoïde comprise entre 1,4 et 2,2 Hz, on peut remarquer que celle-ci est nettement supérieure à $^4J_{POCCH}$ cisoïde.

II - 3-2 - Etude à différentes températures

Compte tenu de ces résultats, nous avons choisi quelques dérivés substitués sur le carbone 2 afin de les étudier en fonction de la température (-20° à 150° C). Le solvant utilisé dans tous les cas est de l'hexachlorobutadiène. Cette étude a pour but de mettre en évidence certaines conformations susceptibles d'exister suivant la nature des substituants sur la double liaison.

II - 3-2-1 - Influence du substituant en position transoïde par rapport au groupement phosphate

Nous avons étudié les composés 2, 6 et 12 où le substituant R' est respectivement H, CH_3, Cl. Les résultats sont rassemblés respectivement dans les tableaux VI, VII et VIII. Nous avons, par ailleurs, porté sur les figures 3, 4 et 5 $^3J_{POCH}$ en fonction de 1/T.

On peut remarquer que $^3J_{POCH}$ augmente dans tous les cas avec la température.

Dans le cas de $^4J_{POCCH}$ cisoïde, la variation est moins régulière (fig. 6) mais J augmente dans tous les cas, lorsque la température augmente, par contre $^4J_{POCCH}$ transoïde décroit très rapidement dans le cas de 2 (fig. 7).

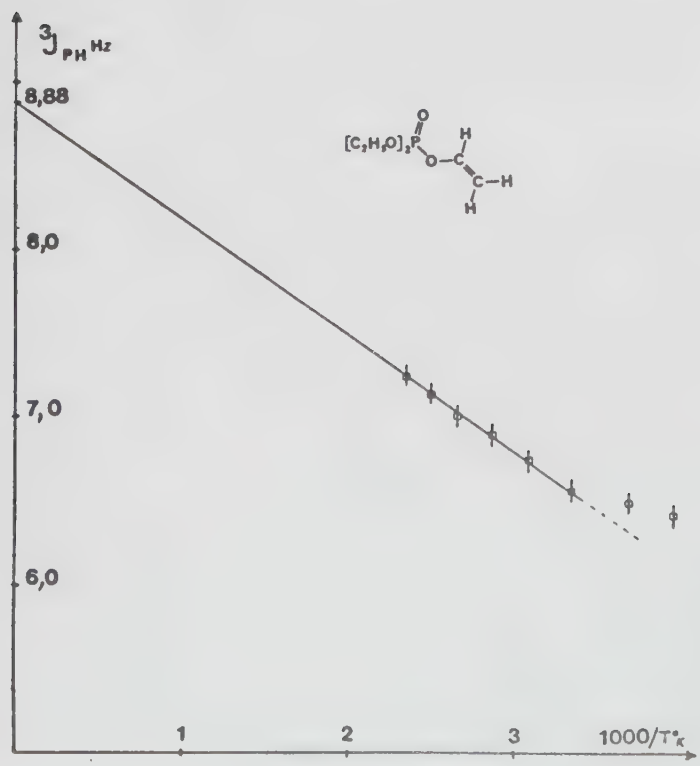


Figure 3

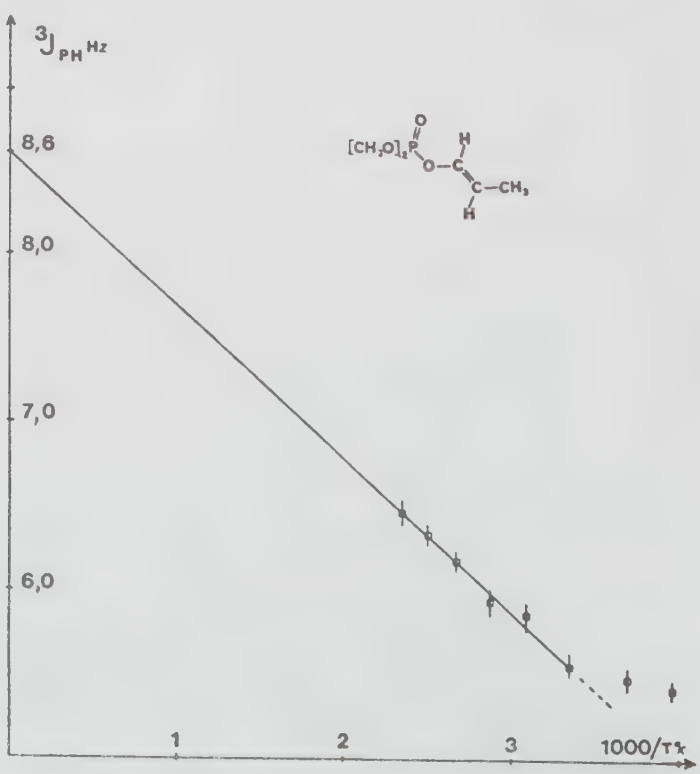


Figure 4

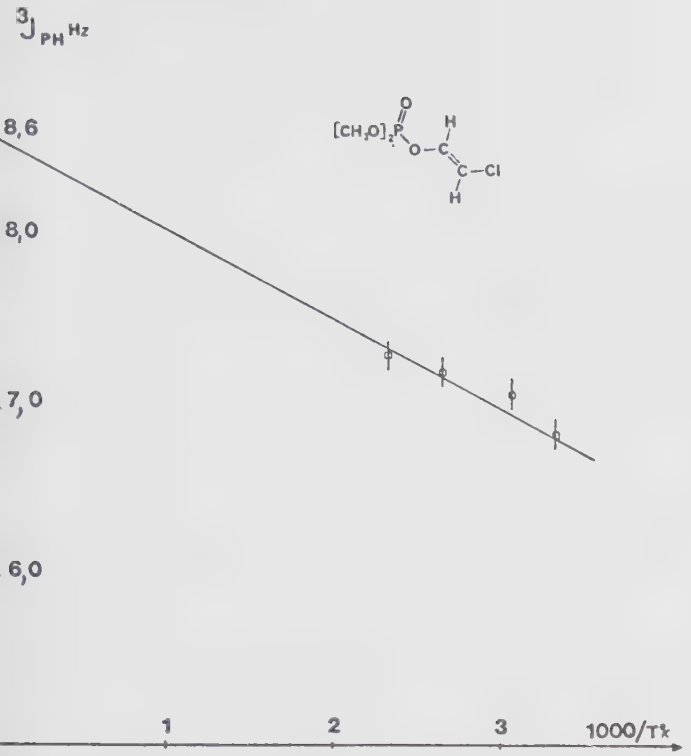


Figure 5

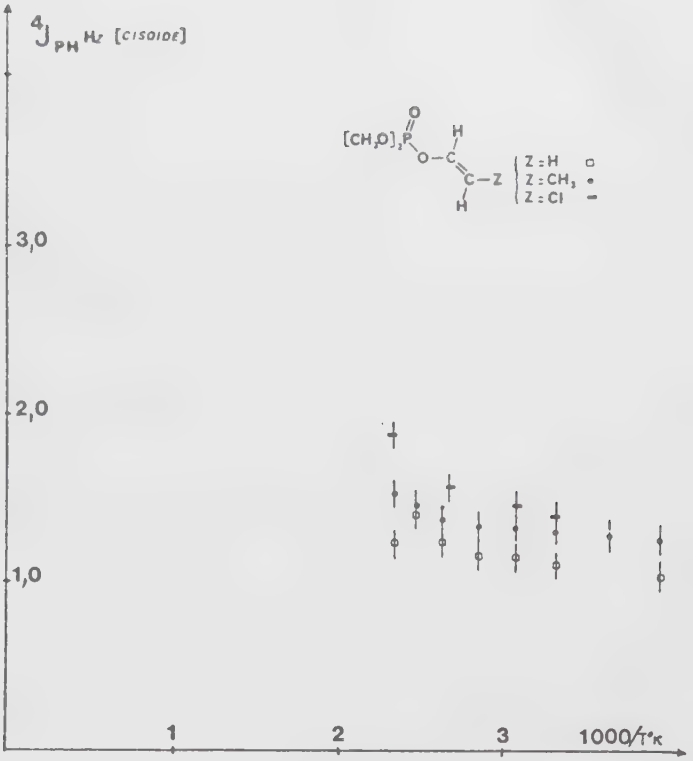


Figure 6

II - 3-2-2 - Influence du substituant en position cisoïde par rapport au groupement phosphate

Nous avons étudié les composés 17, 23 et 24. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux IX, X et XI.

Dans tous les cas $^3J_{POCH}$ décroit lorsque la température augmente (fig. 8). La constante $^4J_{POCCH}$ transoïde dans le cas du composé 17, décroit lorsque la température augmente mais la pente est beaucoup plus faible que celle du composé 2 (fig.7)

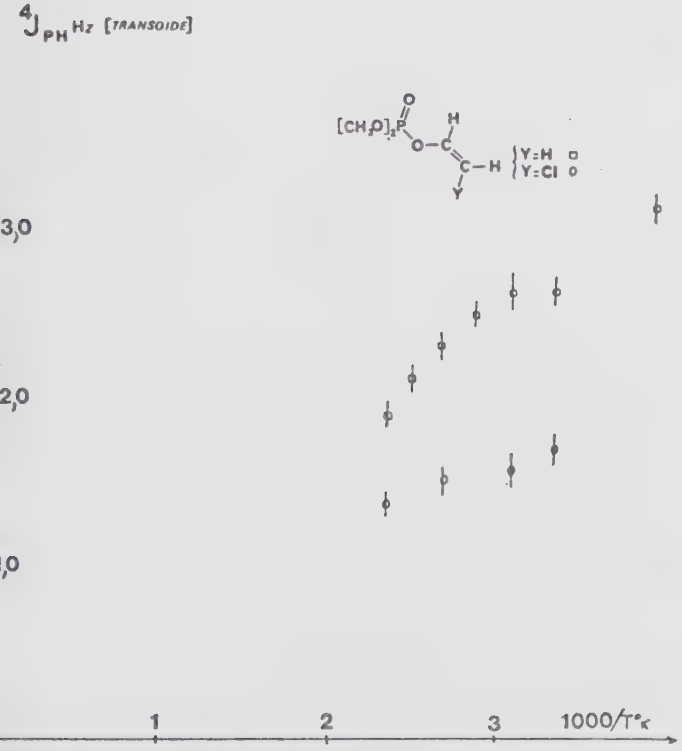


Figure 7

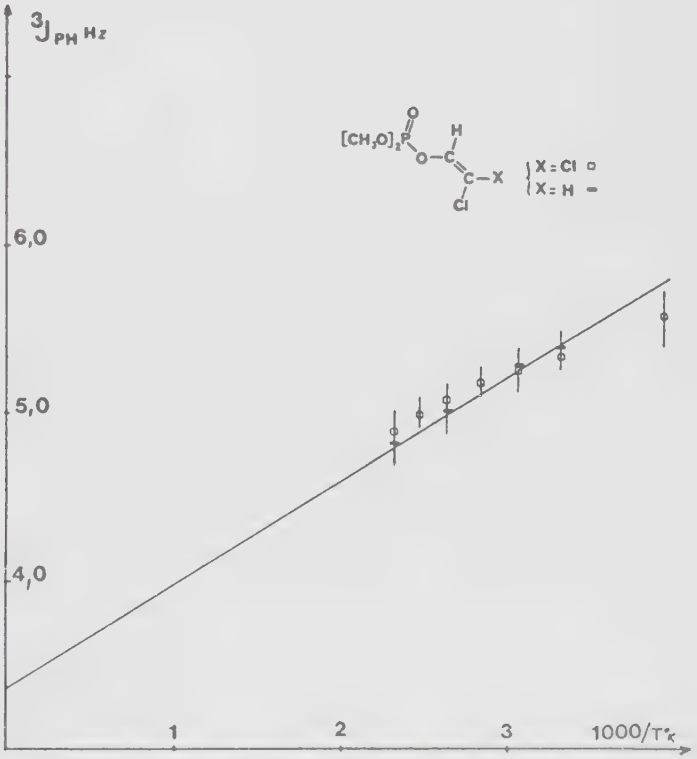
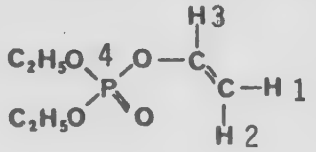


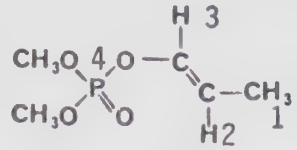
Figure 8

TABLEAU VI - Influence de la température sur 2



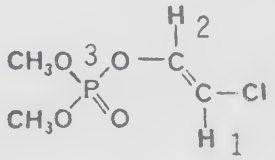
T (°C)	Δ ν (Hz)		|J| (Hz)					
	$\nu_2 - \nu_1$	$\nu_3 - \nu_1$	12	13	23	14	24	34
150	20,41 ± 0,03	124,41 ± 0,03	1,78 ± 0,04	6,14 ± 0,04	13,35 ± 0,04	1,92 ± 0,04	1,17 ± 0,04	7,25 ± 0,04
125	20,75 ± 0,03	124,60 ± 0,03	1,60 ± 0,04	5,97 ± 0,04	13,52 ± 0,04	2,14 ± 0,04	1,47 ± 0,04	7,14 ± 0,04
100	20,10 ± 0,03	124,52 ± 0,03	1,72 ± 0,05	5,96 ± 0,05	13,47 ± 0,07	2,35 ± 0,05	1,22 ± 0,07	7,03 ± 0,07
75	20,57 ± 0,04	124,52 ± 0,04	1,72 ± 0,05	5,96 ± 0,05	13,27 ± 0,04	2,52 ± 0,05	1,15 ± 0,04	6,90 ± 0,04
50	20,38 ± 0,03	124,48 ± 0,03	1,69 ± 0,04	5,94 ± 0,06	13,37 ± 0,04	2,66 ± 0,04	1,16 ± 0,06	6,75 ± 0,06
25	20,03 ± 0,03	125,39 ± 0,03	1,68 ± 0,04	5,88 ± 0,04	13,29 ± 0,04	2,62 ± 0,04	1,10 ± 0,04	6,57 ± 0,04
-20	19,81 ± 0,03	126,47 ± 0,03	1,75 ± 0,04	6,03 ± 0,04	13,51 ± 0,04	3,16 ± 0,07	1,05 ± 0,07	6,43 ± 0,07

TABLEAU VII - Influence de la température sur 6



T (°C)	Δ ν (Hz)		|J| (Hz)					
	$\nu_2-\nu_1$	$\nu_3-\nu_1$	12	13	23	14	24	34
150	231,55 ± 0,04	287,29 ± 0,04	6,80 ± 0,04	1,53 ± 0,04	12,06 ± 0,06	1,65 ± 0,07	1,52 ± 0,08	6,46 ± 0,08
125	231,23 ± 0,04	288,12 ± 0,04	6,82 ± 0,04	1,53 ± 0,04	12,01 ± 0,04	1,64 ± 0,05	1,48 ± 0,06	6,31 ± 0,06
100	230,47 ± 0,03	288,34 ± 0,03	6,85 ± 0,03	1,54 ± 0,03	12,02 ± 0,05	1,63 ± 0,06	1,37 ± 0,07	6,17 ± 0,07
75	231,49 ± 0,03	289,32 ± 0,03	6,88 ± 0,03	1,54 ± 0,03	11,94 ± 0,04	1,58 ± 0,05	1,36 ± 0,06	5,94 ± 0,06
50	230,48 ± 0,04	290,36 ± 0,04	6,91 ± 0,04	1,54 ± 0,04	11,95 ± 0,05	1,57 ± 0,07	1,35 ± 0,08	5,85 ± 0,07
25	232,44 ± 0,05	292,41 ± 0,04	6,97 ± 0,05	1,55 ± 0,05	12,02 ± 0,08	1,48 ± 0,05	1,31 ± 0,06	5,56 ± 0,09
0	232,63 ± 0,04	292,85 ± 0,04	6,99 ± 0,04	1,56 ± 0,04	11,99 ± 0,07	1,31 ± 0,06	1,29 ± 0,07	5,49 ± 0,07
-20	233,03 ± 0,04	293,88 ± 0,04	7,02 ± 0,05	1,58 ± 0,05	11,92 ± 0,06	1,21 ± 0,08	1,28 ± 0,09	5,48 ± 0,09

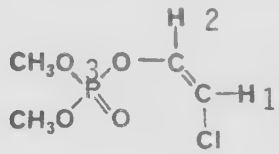
TABLEAU VIII - Influence de la température sur 12



T (°C)	150	100	50	25
$\nu_2-\nu_1$ (*)	38,20 ± 0,08	37,5 ± 0,07	35,43 ± 0,06	36,21 ± 0,06
J_{12} (*)	10,91 ± 0,07	11,09 ± 0,05	11,21 ± 0,05	10,95 ± 0,04
J_{13} (*)	1,41 ± 0,09	1,55 ± 0,07	1,45 ± 0,06	1,35 ± 0,06
J_{23} (*)	7,30 ± 0,09	7,21 ± 0,07	7,10 ± 0,06	6,85 ± 0,06

(*) en Hz

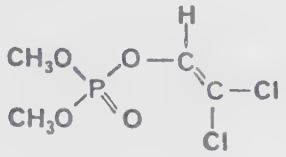
TABLEAU IX - Influence de la température sur 17



T (°C)	150	100	50	25
$\nu_2-\nu_1$ (*)	71,04 ± 0,07	69,51 ± 0,06	72,29 ± 0,06	70,49 ± 0,06
J_{12} (*)	3,95 ± 0,06	4,01 ± 0,05	4,21 ± 0,07	4,02 ± 0,07
J_{13} (*)	1,40 ± 0,07	1,55 ± 0,05	1,60 ± 0,08	1,75 ± 0,07
J_{23} (*)	4,90 ± 0,08	5,10 ± 0,06	5,21 ± 0,09	5,30 ± 0,07

(*) en Hz

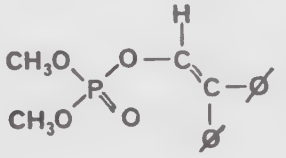
TABLEAU X - Influence de la température sur 23



$T_{(°C)}$	150	125	100	75	50	25	- 20
ν_H (*)	189,51 ± 0,05	191,02 ± 0,05	193,11 ± 0,06	195,29 ± 0,05	197,49 ± 0,05	199,20 ± 0,05	203,01 ± 0,05
$^3J_{PH}$ (Hz)	4,91 ± 0,05	5,03 ± 0,05	5,10 ± 0,05	5,18 ± 0,05	5,25 ± 0,05	5,30 ± 0,05	5,55 ± 0,05

(*) en Hz par rapport aux méthoxy.

TABLEAU XI - Influence de la température sur 24



$T_{(°C)}$	25	53	98,5
$^3J_{POCH}$ (*)	4,8	4,7	4,5

(*) en Hz

III - 3-3 - Signe des constantes de couplage

a) proton-proton :

Nous avons déterminé (6) dans le cas des composés 1 à 5, l'électronégativité du groupement phosphate à l'aide des constantes: J_{HH}^{gem} , J_{HH}^{cis} , J_{HH}^{trans} et $\sum J = (J_{HH}^{gem} + J_{HH}^{cis} + J_{HH}^{trans})$ selon une technique utilisée par SCHAEFFER (45).

Ces résultats nous permettent ainsi de déterminer le signe de ces constantes sans ambiguité :

$$^{2}J_{HH}^{gem} < 0$$

$$^{3}J_{HH}^{cis} > 0$$

$$^{3}J_{HH}^{trans} > 0$$

b) phosphore proton :

Le spin tickling est une technique très utilisée pour la détermination du signe relatif des constantes de couplage (12, 13, 14).

Nous avons utilisé cette technique (15) pour déterminer le signe relatif des constantes $^{4}J_{POCCH}$ cisoïde et transoïde sur les molécules 2, 6 et 12. Il est admis généralement que la constante $^{4}J_{P^{IV}\text{-O-C-C-H}}$ est positive (18, 22b) alors que $^{4}J_{P^{III}\text{-O-C-C-H}}$ est négative (22b).

Compte tenu de ce que la constante $^{3}J_{POCH}$ est positive, que le phosphore soit trivalent ou tétravalent (16, 22), il est possible de déduire le signe absolu de $^{4}J_{POCCH}$ cisoïde et transoïde dans le cas des composés 2, 6 et 12.

$$^{3}J_{POCH} > 0$$

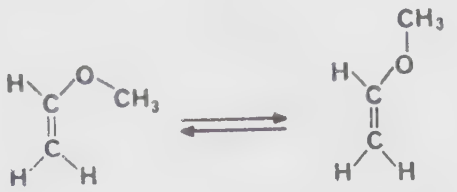
$$^{4}J_{POCCH}\ \text{cisoïde} < 0$$

$$^{4}J_{POCCH}\ \text{transoïde} > 0$$

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par STILES (2) dans le cas du composé 12.

II - 4 - Discussion des résultats

De nombreux travaux ont été effectués en ce qui concerne l'analyse conformationnelle des éthers d'énols. Différents auteurs (37, 38, 39) pensaient que ces éthers étaient en équilibre entre deux formes planes :



"cis" "trans"

la conformation où le groupement méthoxy éclipse la double liaison ("cis") étant la plus stable. Les travaux récents effectués dans ce domaine (46, 47) tendent à montrer que la conformation "cis" est en équilibre avec des formes gauches où l'angle formé par les plans définis par les atomes C = C-O et C-O-C est proche de 90° (46b).

Dans le cas du formiate de vinyle (40), c'est la conformation plane où l'oxygène carboxylique est en cis avec l'enchainement vinylique et le carbone terminal en trans par rapport au groupement formiate qui est la plus stable.

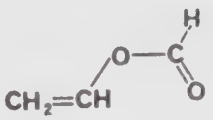


Figure 9 - Conformation stable du formiate de vinyle

Dans le cas du triméthylsilylvinyléther, il apparait que c'est la conformation trans qui est la plus stable (10).

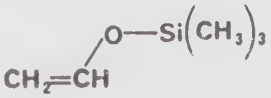
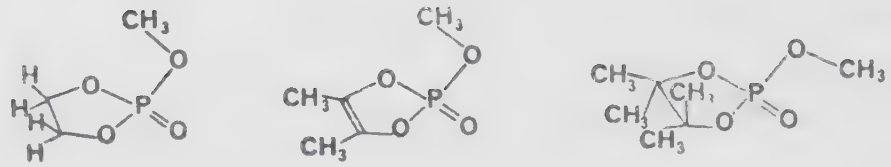


Figure 10 - Conformation stable du triméthyl-silylvinyléther

Par ailleurs, dans le cas des organophosphorés, on peut constater que le méthoxy-2 oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2 30 cristallise avec le méthyle au dessus du cycle (48) ainsi que le diméthyl-4,5 méthoxy-2 oxo-2 dioxaphosphole-1,3,2 : 31, (50), alors que le tétraméthyl-4,4,5,5 méthoxy-2 oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2 : 32 cristallise avec le méthyle du méthoxy en cis par rapport au phosphoryle (49).



30 31 32

figure 11

Il parait donc logique, à priori, d'envisager dans le cas des phosphates d'énols un équilibre entre les deux formes planes :

$\phi = 180°$ $\phi = 0°$

ϕ étant l'angle dièdre défini par les quatre atomes P-O-C = C.

Soit pc et pt, les populations respectives des formes cis et trans, on a :

$$pc + pt = 1$$

La valeur expérimentale de la constante de couplage $^3J_{POCH}$ est reliée à ces populations par :

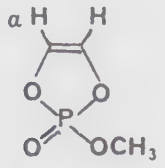
$$\langle {}^3J_{POCH} \rangle = pc\ Jc + pt\ Jt \qquad (1)$$

où Jc et Jt sont les constantes de couplages $^3J_{POCH}$ des formes cis et trans respectivement.

Si l'on suppose en première approximation que dans les différents rotamères, l'angle dièdre ϕ ne peut prendre que les deux valeurs 0 et 180°, il vient par extrapolation à température infinie :

$$\left[{}^3J_{POCH}\right]^{\infty} = \frac{1}{2}\left(J_0 + J_{180}\right)$$

La synthèse de l'oxo-2 méthoxy-2 dioxaphosphole-1,3,2 : 33 (chapitre A) :



33

nous permet de déterminer la valeur de J dans le cas où l'angle dièdre ϕ est voisin de 0° : $J_{PH\alpha} = 26$ Hz.

Notons que cette valeur expérimentale est voisine de celle proposée par TSUBOI (36), qui est de 28 Hz. On peut donc estimer que : $J_0 = 26 \pm 2$ Hz.

Par ailleurs, si on admet que le couplage $^3J_{POCH}$ peut être exprimé suivant la relation simplifiée de KARPLUS (34) :

$$J = J_{180} \cos^2\phi \qquad \text{avec } 90 \leqslant \phi \leqslant 180$$

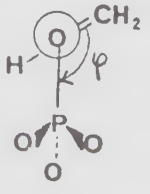
il est possible de déterminer J_{180} en utilisant les valeurs de TSUBOI (36) ou de VERKADE (16) :

$$J = 1{,}6 \pm 0{,}4 \text{ Hz} \quad \text{pour} \quad \phi = 120°$$

on trouve :

$$J_{180} = 6{,}4 \pm 1{,}6 \text{ Hz}$$

L'extrapolation à température infinie est dans tous les cas très inférieure à $1/2(J_0 + J_{180}) = 16{,}2 \pm 1{,}8$ Hz. Compte tenu du fait que $^3J_{POCH}$ est toujours positive, il parait logique d'envisager des conformations gauches :



ϕ étant un angle dièdre quelconque

II - 4-1 - Cas des composés 2, 6 et 12

Soit respectivement pc, pt et pg les populations des formes cis, trans et gauches,

il vient, compte tenu du fait qu'il y a deux formes gauches pour une forme plane :

$$\langle {}^3J_{POCH} \rangle = pc\ J_1 + pt\ J_2 + 2\ pg\ J_3 \qquad (2)$$

$$\text{avec} \quad pc + pt + 2\ pg = 1$$

Si l'on suppose que dans les différents rotamères l'angle dièdre ϕ peut prendre les quatre valeurs : 0, 180, ϕ et $-\phi$, on a, par extrapolation à température infinie :

$$\left[{}^3J_{POCH} \right]^{\infty} = 1/4\ (J_0 + J_{180} + 2J\phi) \qquad (3)$$

Il est donc possible d'avoir une idée, à partir de la relation (3), de la valeur de l'angle dièdre ϕ correspondant aux formes gauches en utilisant les relations :

$$J = 26 \cos^2\phi \qquad \text{avec} \qquad 0 \leqslant \phi \leqslant 90$$

$$J = 6{,}4 \cos^2\phi \qquad \text{avec} \qquad 90 \leqslant \phi \leqslant 180$$

Les résultats en ce qui concerne les trois composés 2, 6 et 12 sont rassemblés dans le tableau XII. Nous avons ajouté par ailleurs les valeurs des angles ϕ obtenues par le calcul en utilisant la méthode CNDO/2 (chapitre C).

On peut remarquer un excellent accord entre les valeurs évaluées par les deux méthodes, ce qui laisse supposer que $\phi > 90°$

TABLEAU XII

Composé n°	${}^3J_{POCH}$ T° = 25°C	${}^3J_{POCH}$ extrapolée à temp. infinie	ϕ calculé (RMN)		ϕ calculé (CNDO/2)
			$0 \leqslant \phi \leqslant 90$	$90 \leqslant \phi \leqslant 180$	
2	6,61	8,88	75°	120°	122°
6	5,21	8,60	78,5°	113°	112°
12	6,85	8,60	78,5°	113°	113°

Si l'on observe les points expérimentaux obtenus dans le cas des composés 2 et 6 on constate que ces points s'écartent de la droite d'extrapolation lorsque la température diminue.

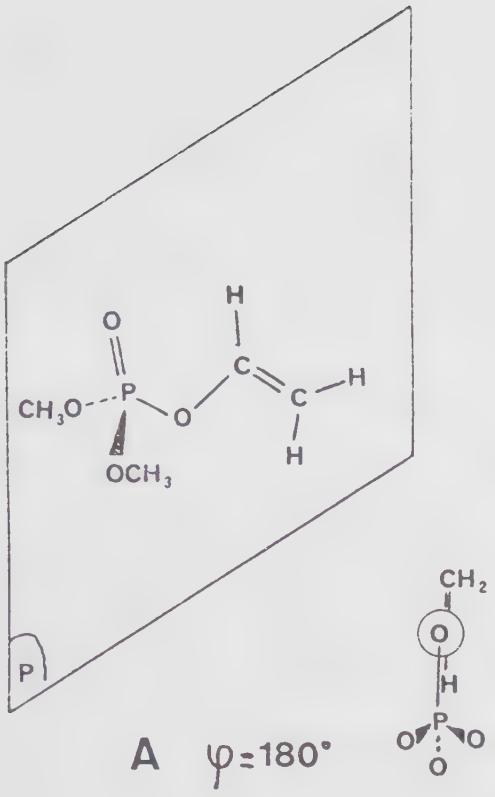


Figure 12

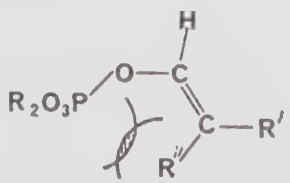
Compte tenu du fait que les points tendent vers une limite voisine de 5 Hz, il paraît logique de supposer que la conformation stable est la forme plane A (figure 12) où l'angle dièdre ϕ = 180°. On peut remarquer qu'un phénomène analogue a été observé dans le cas du formiate de vinyle (40) puisque l'étude par microondes montre que c'est la conformation plane où l'oxygène du carbonyle est en cis avec l'enchaînement vinylique et le carbone terminal en trans par rapport au groupement formiate qui est la plus stable (figure 9).

Dans le cas de l'acétate de vinyle, le calcul CNDO/2 (41) montre que ce type de conformation est également le plus stable.

On pourrait être tenté d'effectuer une analyse quantitative du phénomène, comme l'ont fait certains auteurs (42, 43, 44). Compte tenu du nombre de paramètres indéterminés (puisque l'on a une barrière de rotation d'ordre 4), il faudrait utiliser la variation des constantes $^4J_{POCCH}$ qui sont aussi fonction de l'angle dièdre ϕ. La résolution du problème est possible, mais compte tenu de la faible variation de $^4J_{POCCH}$ d'une part et de la grande imprécision que nous avons de ces valeurs, dans les formes planes d'autre part, les résultats que l'on obtiendrait seraient fortement entachés d'erreurs.

II - 4-2 - Cas des composés 17, 23 et 24

Dans le cas des composés 17, 23 et 24, un groupement volumineux se trouve en position cisoïde par rapport au groupement phosphate. Nous avons vu que $^3J_{POCH}$ diminue lorsque la température augmente et que la limite pour $^3J_{POCH}$ en fonction de 1/T tends vers 2 à 4 Hz. Ce phénomène peut très bien être expliqué si l'on tient compte de la gène stérique entre le groupement phosphate et le groupement R".



La conformation plane ϕ = 0° ne peut exister
La relation (2) dans ces conditions devient

$$\langle {}^3J_{POCH} \rangle = pt\ J_2 + 2pg\ J_3 \qquad (4)$$

avec $pt + 2pg = 1$

et si l'on suppose que dans les différents rotamères l'angle dièdre ϕ peut prendre les 3 valeurs 180, ϕ et $-\phi$, il vient par extrapolation à température infinie :

$$\left[{}^3J_{POCH}\right]^{\infty} = 1/3\ (J_0 + 2J\phi) \qquad (5)$$

Il est possible de calculer comme nous l'avons fait précédemment, l'angle ϕ correspondant aux formes gauches (tableau XIII).

TABLEAU XIII

Composé n°	${}^3J_{POCH}$ T° = 25°C	${}^3J_{POCH}$ extrapolée à temp. infinie	ϕ calculé (RMN)		ϕ calculé (CNDO/2)
			$0 \leqslant \phi \leqslant 90$	$90 \leqslant \phi \leqslant 180$	
7	3,82				105°
17	5,30	3,30	75,0°	121°	111°
23	5,30	3,30	75,0°	121°	110°
24	4,80	∿3,0	∿77,0°	∿116,5°	

L'accord entre les valeurs calculées suivant les deux méthodes est moins bon, mais il est possible d'envisager également, dans ces cas, que $\phi > 90°$.

Nous avons inclus dans le tableau XIII le composé 7, car compte tenu de la faible valeur de ${}^3J_{POCH}$ à T = 25°C, on peut supposer que la forme plane (B) où $\phi = 0°$, ne peut exister, ce qui est logique puisque la gène stérique provoquée par un méthyle est analogue à celle d'un atome de chlore. En effet, le rayon de Van der Waals est de 1,80 A° pour le chlore et de 2 A° pour un méthyle.

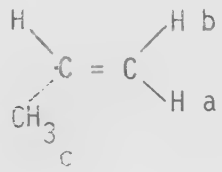
Puisque ${}^3J_{POCH}$ diminue lorsque la température augmente, c'est également la conformation plane A ($\phi = 180°$) qui est la plus stable. (figure 12).

II - 4-3 - Variation de ${}^4J_{POCCH}$

Le couplage allylique H-H a fait l'objet de nombreuses études (51). Il a été montré que la contribution due aux électrons π est invariablement négative et dépend de $\sin^2\phi$.

Par conséquent si cette constante de couplage est positive dans certaines conformations, cela est dû à la contribution des électrons σ de l'enchaînement H-C-C = C-H (51, 52).

Par ailleurs, on a observé que la constante $^4J_{HH}$ allylique dans le cas de propènes diversement substitués, est plus grande en valeur absolue lorsque l'on a un couplage cisoïde (53).



$$|^4J_{HaHc}| > |^4J_{HbHc}|$$

Cette différence s'explique par le fait que la contribution due aux électrons σ est telle que (52) :

$$\langle {}^4J^{\sigma}_{HbHc} \rangle > \langle {}^4J^{\sigma}_{HaHc} \rangle$$

Nous avons essayé d'interpréter le couplage $^4J_{P\text{-}O\text{-}C=C\text{-}H}$ dans les mêmes termes que le couplage allylique H-H. Nous avons montré que, à température ambiante, la constante $^4J_{PH}$ cisoïde est négative alors que la constante $^4J_{PH}$ transoïde est positive. Si l'on porte $^4J_{PH}$ en fonction de 1/T on peut remarquer (fig. 6 et 7) que $^4J_{PH}$ cisoïde augmente en valeur absolue lorsque T augmente, alors que $^4J_{PH}$ transoïde diminue. Ces variations montrent bien que l'on a d'une part une contribution $^4J_{PH}^{\pi}$ négative et que l'on a :

$$\langle {}^4J^{\sigma}_{PH}\text{transoïde} \rangle > \langle {}^4J^{\sigma}_{PH}\text{ cisoïde} \rangle$$

En effet, nous avons montré que la conformation stable est une forme plane, la contribution due aux électrons π sera peu importante. Si la température augmente, la population des formes gauches augmente et la contribution due aux electrons π deviendra plus importante, ce qui se traduit par une augmentation en valeur absolue de $^4J_{PH}$ cisoïde, puisque celle-ci est négative, et par une diminution en valeur absolue de $^4J_{PH}$ transoïde puisque celle-ci est positive à température ambiante. Si l'on place un substituant volumineux sur le carbone 1, les formes gauches seront favorisées au détriment des formes planes, ce qui explique le renversement en valeur absolue des constantes $^4J_{PH}$ dans le cas de ces phosphates enoliques (§III).

II - 4-4 - Cas particulier du composé 6

Nous avons tracé sur la figure 13 la droite permettant d'obtenir par extrapolation à température infinie la valeur de la constante $^3J_{HxHy}$. La valeur 4,43 Hz que l'on obtient est en bon accord avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs dans le cas du propène (53b) et des butènes (54). Le fait que cette constante varie en fonction de la température, tend à montrer que, à température ambiante, la forme stable n'est pas celle où un des hydrogènes éclipse la double liaison (54, 42) mais que nous sommes en présence de formes gauches. Ces formes gauches peuvent s'expliquer par la formation de liaisons intramoléculaires qui disparaissent lorsque l'on élève la température.

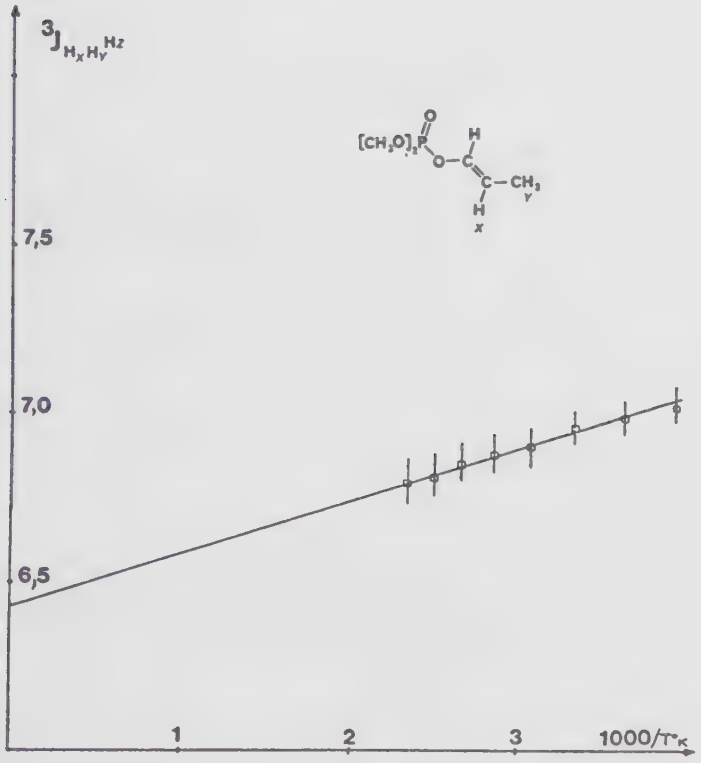


Figure 13

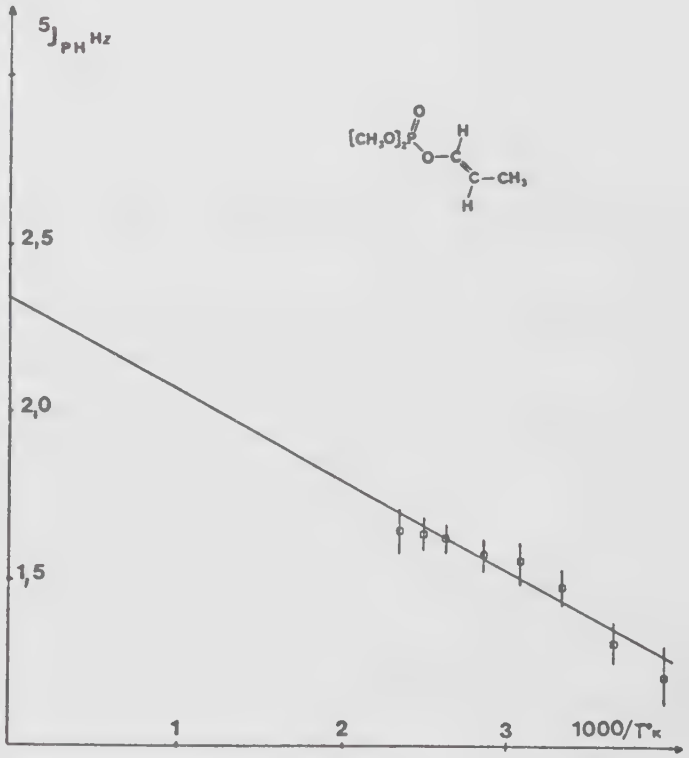
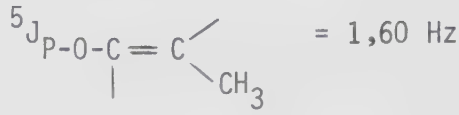
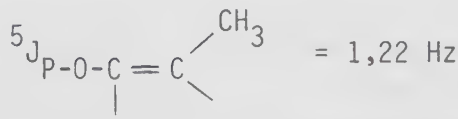


Figure 14

La constante $^5J_{PH}$ de type homoallylique est également sensible à la température comme le montre la figure 14. La valeur relativement élevée de 2,35 Hz obtenue par extrapolation à température infinie, s'explique très bien par le fait que par élévation de température, la population des formes gauches va augmenter et, de ce fait, la contribution due aux électrons π, puisque $^5J_{POCCCH}$ dépend de $\sin^2\phi$ (51). Si l'on place des substituants volumineux sur la double liaison de telle sorte que les formes planes ne puissent exister, $^5J_{PH}$ peut atteindre des valeurs supérieures à 3 Hz (§ III-4-4).

On peut remarquer, par ailleurs, que $|^5J_{PH}|$ est plus importante à temperature ambiante, lorsque le méthyle est en trans par rapport au groupement phosphate :

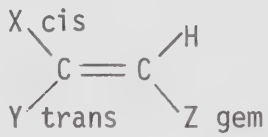




Cette variation peut s'expliquer par une contribution due aux électrons σ, plus importante lorsque le méthyle et le groupement phosphate sont en trans. Un phénomène tout à fait semblable est observé dans le cas des butènes-2 (51, 55).

II - 4-5 - Calcul des déplacements chimiques des protons vinyliques

PASCUAL, MEIER, SIMON (8) ainsi que TOBEY (9) ont montré qu'il était possible de déterminer le déplacement chimique d'un proton vinylique à partir de l'équation (6)



$$- \delta(\text{ppm}) = - 5{,}27 + \sigma \text{ cis-X} + \sigma \text{ trans-Y} + \sigma \text{ gem-Z} \qquad (6)$$

Dans cette équation, -5,27 ppm représente la position de résonance des protons de l'éthylène, et σ cis-X, σ trans-Y et σ gem-Z sont des contributions aux constantes d'écran des groupements X, Y et Z.

A partir de nos résultats, il est possible de déterminer les différentes constantes d'écran pour le groupement phosphate.

Toutefois, dans le cas de groupements volumineux, comme des groupements carboxyliques (9), il a été montré que la constante σ pouvait varier de plus de 0,5 ppm, le groupement phosphate étant encore plus encombrant, nous avons calculé deux valeurs pour σ gem, compte tenu de la restriction que nous avons faite sur les possibilités d'existence des conformations planes.

On trouve :

σ cis = + 0,28
σ trans = + 0,68 } à partir des composés 1, 7, 17 et 18.

σ gem = - 1,42 à partir des composés 7, 17, 18, 23, 24 et 25 (substitués en position cisoïde).

σ gem = - 1,33 à partir des composés 1, 6, 12 et 13 (non substitués en position cisoïde).

Ces valeurs sont proches de celles proposées par BOROWITZ (7) mais nous verrons qu'elles peuvent varier considérablement lorsque l'on place un substituant volumineux sur le carbone 1 (§ III-4-3).

L'ensemble de ces résultats est consigné dans les tableaux XIV et XV. Les groupements alcoxy fixés sur l'atome de phosphore n'ont pratiquement pas d'influence sur les constantes d'écrans de celui-ci.

II - 5 - Conclusion

L'analyse RMN des phosphates d'énols E et Z non substitués sur le carbone 1, nous a permis de mettre en évidence l'existence de conformations planes et gauches. Dans le cas de phosphates ne comportant pas de groupement volumineux en position cisoïde par rapport au groupement phosphate, il est possible d'envisager deux formes planes et deux formes gauches. La conformation la plus stable est la forme plane où le groupement phosphate est en trans par rapport à la double liaison. Dans le cas de phosphates comportant un groupement volumineux en position cisoïde, trois conformations sont susceptibles d'exister : une forme plane où le groupement phosphate est en trans par rapport à la double liaison, qui est la plus stable et deux formes gauches.

Un bon accord est obtenu entre les valeurs des angles dièdres des formes gauches déterminées à partir des constantes de couplages et calculées en utilisant la méthode CNDO/2.

La variation des constantes $^4J_{POCCH}$ cisoïde et transoïde en fonction de la température, a pu être justifiée et permettra d'expliquer le renversement apparent de la valeur de ces constantes lorsque l'on place un substituant sur le carbone 1.

La détermination des déplacements chimiques en utilisant la méthode de TOBEY et PASCUAL nous a permis de déterminer les contributions aux constantes d'écran du groupement phosphate et de prévoir les déplacements chimiques des protons vinyliques.

TABLEAU XIV

Déplacements chimiques calculés et observés des protons vinyliques
(Constantes d'écran : a) pour le groupement phosphate :
σ gem =-1,33 ; σ cis = + 0,28 ; σ trans = + 0,68
b) pour les autres substituants réf. (9))

Composé n°	δH_{gem}		δH_{cis}		δH_{trans}	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
1	6,58	6,60	4,88	4,99	4,57	4,59
2	6,61	6,60	4,87	4,99	4,55	4,59
3	6,60	6,60	4,85	4,99	4,52	4,59
4	6,60	6,60	4,89	4,99	4,55	4,59
5	6,59	6,60	4,87	4,99	4,52	4,59
6	6,30	6,28	5,35	5,43	-	-
8	6,28	6,28	5,27	5,43		-
9	6,28	6,28	5,27	5,43		-
10	6,37	6,28	5,35	5,43		-
11		6,28	5,38	5,43	-	-
12	6,80	6,74	6,14	6,04	-	-
13	6,86	6,93	6,17	6,01	-	-
14	6,85	6,93	6,14	6,01	-	-
15	6,82	6,93	6,09	6,01	-	-
16		6,99	6,32	6,42	-	-

TABLEAU XV

Déplacements chimiques observés et calculés des protons vinyliques

Constantes d'écran : a) pour le groupement phosphate :

$\sigma gem = -1,42$; $\sigma cis = +0,28$; $\sigma trans = +0,68$

b) pour les autres substituants réf. (9).

Composé n°	δH gem		δH trans	
	obs	calc	obs	calc
7	6,33	6,37	4,88	5,03
17	6,90	6,83	5,70	5,64
18	7,09	7,02	5,73	5,61
19	7,08	7,02	5,72	5,61
20	7,05	7,02	5,65	5,61
21	7,33	7,44	4,73	4,99
22	6,22	6,03	-	-
23	6,95	7,02	-	-
24	7,03	6,94	-	-
25	7,21	7,55	-	-

II-6 B I B L I O G R A P H I E

(1) W. BRÜGEL, T. ANKEL et F. KRÜCKEBERG, Z. Electrochem., 1960, 64, 1121.

(2) A.R. STILES, C.A. REILLY, G.R. POLLARD, C.H. TIEMAN, L.F. WARD, Jr, D.D. PHILIPS, S.B. SOLOWAY et R.R. WHETSTONE, J. Org. Chem., 1961, 26, 3960.

(3) R.C. DE SELMS et T.W. LIN, J. Org. Chem., 1967, 32, 2023.

(4) J.P. FERRIS, G. GOLDSTEIN et D.J. BEAULIEU, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6598.

(5) G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT, J.C. TRAYNARD et E. GAYDOU, Bull. Soc. Chim., 1969, 1304.

(6) E. GAYDOU, J. LLINAS, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, Ann. Fac. Sci. Marseille, 1970, 43, 83.

(7) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, E.W.R. CASPER, R.K. CROUCH, J. Org. Chem., 1971, 36, 3282.

(8) C. PASCUAL, J. MEIER et W. SIMON, Helv. Chim. Acta,1966, 49, 164.

(9) S.W. TOBEY, J. Org. Chem., 1969, 34, 1281.

(10) A.N. LAZAREV et coll., Spectrochim. Acta, 1971, 27A, 2291.

(11) R.T. ROSS et F.J. BIROS, Anal. Chim. Acta, 1970, 52, 139.

(12) W.V. PHILIPSBORN, Angew. Chem., 1971, 10, 472.

(13) S.L. MANATT, D.D. ELLEMAN et S.J. BROIS, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2220.

(14) B.M. FUNG et M.J. GERACE, J. Chem. Phys., 1970, 53, 1171.

(15) E.M. GAYDOU et J.R. LLINAS (Travaux non publiés).

(16) D.W. WHITE et J.G. VERKADE, J. Org. Mag. Resonance, 1970, 3, 111.

(17) J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE, J.B. ROBERT et M. HAEMERS, Bull. Soc. Chim., 1969 3496.

(18) R.R. DEAN et W. Mc FARLANE, J. Chem. Soc. D, 1967, 840.

(19) W. Mc FARLANE et J.A. NASH, J. Chem. Soc. D, 1969, 127.

(20) R.D. BERTRAND, D.A. ALLISON et J.G. VERKADE, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 71.

(21)a W. Mc FARLANE, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1148.

b W. Mc FARLANE, Proc. Roy. Soc. (A), 1968, 306, 185.

(22)a S.L. MANATT, G.L. JUVINALL, R.I. WAGNER et D.D. ELLEMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2689.

b E. DUVAL et E.A. C. LUCKEN, Mol. Phys., 1966, 10, 499.

(23) J.P. MAJORAL, R. PUJOL, J. NAVECH et F. MATHIS, Tetrahedron Letters, 1971, 3755.

(24) J.P. MAJORAL, R. PUJOL et J. NAVECH, C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 1913.

(25) J.P. MAJORAL et J. NAVECH, Bull. Soc. Chim., 1971, 2609.

(26) J.P. MAJORAL et J. NAVECH, Bull. Soc. Chim., 1971, 1331.

(27) J.P. MAJORAL et J. NAVECH, Bull. Soc. Chim., 1971, 95.

(28) J.H. HARGIS et W.G. BENTRUDE, Tetrahedron Letters, 1968, 5356.

(29) W.G. BENTRUDE et J.H. HARGIS, J. Chem. Soc. D, 1969, 1113.

(30) J.G. VERKADE et R.W. KING, Inorg. Chem., 1962, 1, 948.

(31) J.G. VERKADE, T.J. HUTTEMANN, M.K. FUNG et R.W. KING, Inorg. Chem., 1965, 4, 83.

(32) D.B. DENNEY et S.L. VARGA, Tetrahedron Letters, 1966, 4935.

(33) E.J. BOPOS, K.J. COSKRAN, R.W. KING, et J.G. VERKADE, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1140.

(34) M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 1959, 30, 11.

(35) A.A. BOTHNER-BY et W.P. TRAUTWEIN, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2189.

(36) M. TSUBOI, F. KURIYAGAWA, K. MATSUO et Y. KYOZOKU, Bull. Chem. Soc. Jap., 1967, 40, 1813.

(37) N.L. OWEN, N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 634.

(38) N.L. OWEN, V.M. SEIP, Chem. Phys. Letters, 1970, 5, 162.

(39) P. CAHILL, L.P. GOLD, N.L. OWEN, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1620.

(40) V.M. RAO et R.F. CURL, Jr, J. Chem. Phys., 1964, 40, 3688.

(41) E.M. GAYDOU, J. Chim. Phys., (à paraître).

(42) D. CANET, J. DEMAISON, P. GRANGER et J. BARRIOL, J. Chim. Phys., 1971, 868, 768.

(43) K. BAILEY, J. Pharm. Sci., 1971, 60, 1232.

(44) K. BAILEY, A.W. BY, K.C. GRAHAM et D. VERNER, Canad. J. Chem., 1971, 49, 3143.

(45) T. SCHAEFFER, Can. J. Chem., 1962, 40, 1.

(46)a P. CAHILL, L.P. GOLD et N.L. OWEN, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1620.

b N.L. OWEN et V.M. SEIP, Chem. Phys. Letters, 1970, 5, 162.

(47) B.A. TROFIMOV et al., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim., 1972, 116.

(48) T.A. STEITZ et W.N. LIPSCOMB, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2488.

(49) M.G. NEWTON, J.R. COX et J.A. BERTRAND, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1503.

(50)a D.D. SWANK, C.N. CAUGHLAN, F. RAMIREZ, O.P. MADAN et C.P. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6503.

b D.D. SWANK, DISS. Abstr. Int., 1970, B 30, 2639.

(51) M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI, Chem. Rev., 1969, 69, 757.

(52)a E.W. GARBISCH, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 5561.

b M. BARFIELD, J. Chem. Phys., 1964, 41, 3825.

c S. STERNELL, Pure Appl. Chem., 1964, 14, 15.

(53)a M. BARFIELD, J. Chem. Phys., 1968, 48, 4463.

b A.A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 231.

c W. BRUGEL, "NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA AND CHEMICA STRUCTURE", Académic Press, New York, N.Y., 1967, Vol. I.

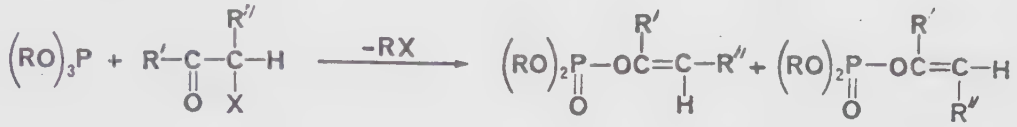
(54) H.G. HECHT et B.L. VICTOR, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3333.

(55) R.R. FRASER, Can. J. Chem., 1960, 38, 549.

III - PHOSPHATES D'ENOLS SUBSTITUES SUR LE CARBONE 1

III - 1 - Introduction

L'étude en résonance magnétique nucléaire de phosphates d'énols substitués sur le carbone 1 a fait l'objet de quelques travaux (1 à 4). L'absence d'une constante de couplage $^{3}J_{HH}$ cis ou trans sur la double liaison de l'enchaînement énolique rendait difficile l'identification des isomères E et Z résultant de la réaction de PERKOW (30) :



E Z

Par ailleurs, la valeur absolue de la constante de couplage $^{4}J_{PH}$ variable suivant la nature de R', rend l'interprétation des résultats assez délicate. Certains auteurs comme COHN (4) et STUBBE (3) ont utilisé les constantes de couplage $^{13}C^{1}H$ pour résoudre leurs problèmes. BOROWITZ (2) se heurte à certaines difficultés en utilisant la méthode de TOBEY (5) et PASCUAL (6) pour identifier les isomères E et Z.

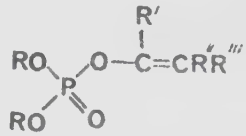
Nous avons étudié par R.M.N. du ^{1}H et du ^{31}P une série de phosphates d'énols substitués sur le carbone 1 (tableau I). La discussion des constantes de couplages $^{4}J_{PH}$ nous permettra d'avoir une idée des conformations possibles dans cette série de phosphates.

III - 2 - Généralités

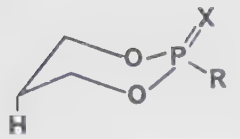
BOTHNER-BY (11) a montré que la constante de couplage $^{3}J_{POCH}$ dépend de l'angle dièdre formé par les quatre atomes P, O, C, H. Cette dépendance est similaire à la relation bien connue de KARPLUS (12) . Dans le cas de notre série, nous ne pouvons tenir compte que de la constante $^{4}J_{POCCH}$.

En série dioxaphosphorinanique, ALBRAND et coll. (10) ont effectué l'analyse des isomères stables du méso-diméthyl-4,6 chloro-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 28 et de son dérivé méthoxylé 29. Le signe des constantes de couplage est dans tous les cas positif et ces constantes ont des valeurs comprises entre 0,5 et 4,2 Hz. Des résultats analogues sont obtenus par MAJORAL et coll. (14) avec le phénoxy-2 oxo-2 dioxaphosphorinane-1,3,2 30 (figure 1).

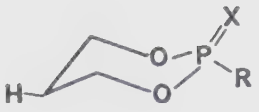
TABLEAU I - Phosphates d'énols étudiés



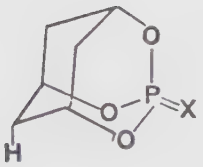
N°	R	R'	R"	R"'
1	CH_3	CH_3	H	H
2	C_2H_5	CH_3	H	H
3	nC_4H_9	CH_3	H	H
4	C_6H_5	CH_3	H	H
5	CH_3	CH_3	H	CH_3
6	C_2H_5	CH_3	H	C_6H_5
7	CH_3	CH_3	H	C_6H_5
8	CH_3	CH_3	H	CO_2CH_3
9	CH_3	CH_3	H	Br
10	CH_3	C_6H_5	H	H
11	C_2H_5	C_6H_5	H	H
12	C_6H_5	C_6H_5	H	H
13	C_2H_5	C_6H_5	H	CH_3
14	C_2H_5	C_6H_5	H	Cl
15	CH_3	C_6H_5	H	Br
16	C_2H_5	C_6H_5	H	C_6H_5
17	C_2H_5	C_6H_5	H	$CO_2C_2H_5$
18	H	COOH	H	H
19	CH_3	$COOCH_3$	H	CH_3
20	CH_3	COOH	H	Br
21	CH_3	C_2H_5	H	H
22	CH_3	$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$		H
23	C_2H_5	$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$		H
24	C_2H_5	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$		H
25	C_2H_5	$CH_2 - CH_2 - CH_2$		H
26	C_2H_5	OCH_3	Cl	Cl
27	CH_3	CH_2Br	H	H



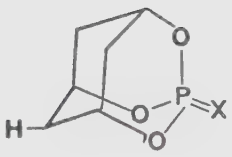
n°	X	R	^4J (Hz)
28	:	Cl	1,2
29	:	OCH_3	0,5
30	O	OC_6H_5	∿ 1



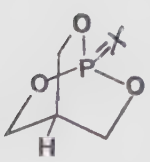
^4J (Hz)
4,2
3,2
∿ 2,6



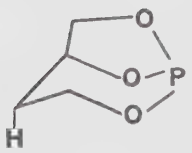
n°	X	^4J (Hz)
31	:	∿ 0
32	O	2



^4J (Hz)
0,5
2,5



n°	X	^4J (Hz)
33	:	7,2
34	O	6,2



35

^4J = 2 Hz

Figure 1 - Dépendance diédrale de la constante $^4J_{POCCH}$

VERKADE et coll. (13, 15) ont étudié le trioxa-2,8,9 phospha-1 adamantane 31 et le phosphate correspondant 32, le trioxa-2,6,7 phospha-1 bicyclo(2.2.2) octane 33 et le phosphate correspondant 34 (figure 1). L'analyse du spectre du ^1H du composé 35 conduit KAINOSHO (45) à proposer la valeur de 2 Hz pour la constante $^4J_{POCCH\ axial}$.

Dans le cas de composés en libre rotation, les constantes $^4J_{POCCH}$ sont en général inférieures à 1 Hz (18 à 22).

La variation de plus de 7 Hz (figure 1) de la constante de couplage $^4J_{POCCH}$ laisse apparaître la grande stéréospécificité de cette constante.

Dans le cas des phosphates d'énols les constantes $^4J_{POCCH}$ peuvent être de trois types :

a) $^4J_{P-O-\underset{\underset{C}{\|}}{C}-C-H}$ on notera $^4J_{POCCH\ I}$

b) $^4J_{P-O-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-H}$ on notera $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde

c) $^4J_{P-O-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-H}$ on notera $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde

La constante $^4J_{POCCH\ I}$ de type isopropylidénique (7,17) dépend de deux contributions dues aux électrons π et σ.

Peu d'études ont été effectuées dans ce sens à l'exclusion de celles de STILES (1).

Les constantes de couplage $^4J_{POCCH\ II}$, de type allylique, peuvent prendre des valeurs positives ou négatives suivant l'importance des contributions π et σ comme nous l'avons montré précédemment (§ II) et par voie de conséquence, la valeur absolue de ces constantes pourra varier de manière considérable. Compte tenu de notre ignorance du point de vue quantitatif sur les variations de ces contributions, notre étude se bornera à une analyse qualitative du phénomène.

III - 3 - Résultats

Afin de clarifier l'exposé, nous allons présenter ces résultats sous forme de trois paragraphes suivant la nature des substituants sur le carbone 1.

III - 3-1 - Phosphates d'énols comportant un groupement méthyle sur le carbone 1

III - 3-1-1 - Isopropenylphosphates

Nous sommes en présence d'un système du type A_3KLX dans lequel le phosphore (X) intervient comme perturbation du premier ordre. Ce système a été résolu à l'aide d'une version modifiée du programme LAOCOON III de BOTHNER-BY et CASTELLANO (23-9).

L'attribution des différents types de protons peut se faire assez aisément. En effet, le proton en position cisoïde par rapport au groupement phosphate est nettement déblindé car il forme une liaison hydrogène partielle, intramoléculaire, que l'on peut mettre en évidence en élevant la température (figure 2). Le proton en position transoïde a tendance à s'associer pour former des liaisons intermoléculaires que l'on peut atténuer en diminuant la concentration (figure 3).

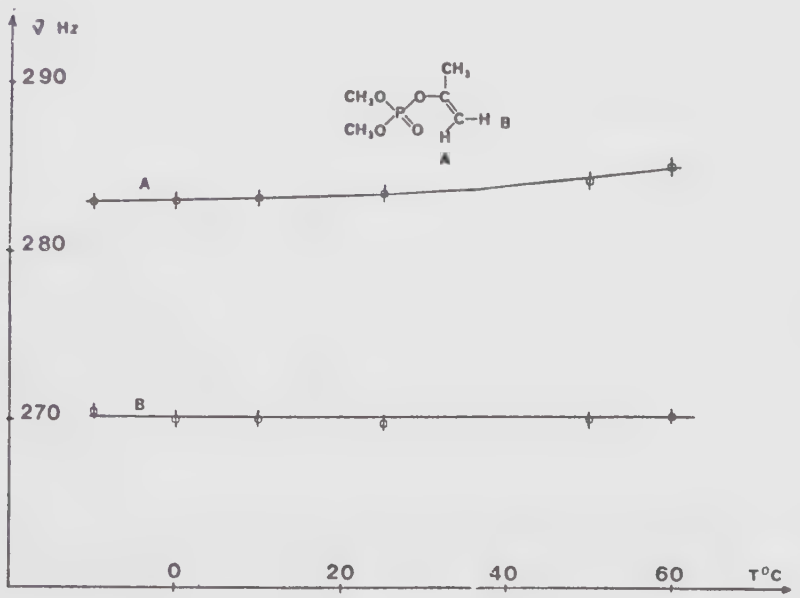


Figure 2

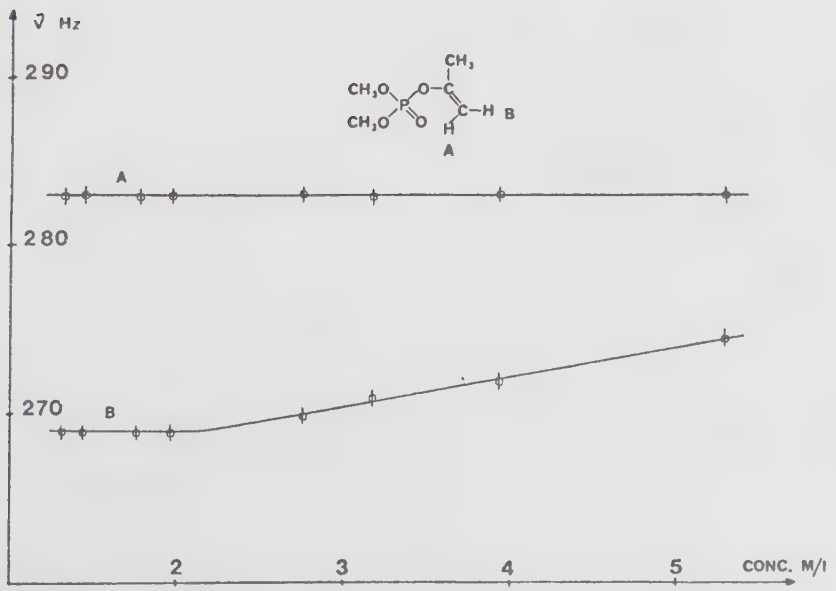
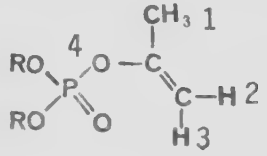


Figure 3

TABLEAU II - Caractéristiques RMN de



N°	R	δ H(*)			δ P(**)	|J| (Hz)					
		1	2	3		12	13	23	14	24	34
1	CH_3	115,97 ± 0,03	269,61 ± 0,04	248,85 ± 0,04	4,89	1,11 ± 0,04	0,01 ± 0,03	1,46 ± 0,05	0,64 ± 0,06	0,07 ± 0,08	2,20 ± 0,08
2	C_2H_5	114,99 ± 0,04	266,02 ± 0,04	282,46 ± 0,04	6,98	1,22 ± 0,04	0,01 ± 0,04	1,14 ± 0,06	0,48 ± 0,08	0,03 ± 0,09	2,42 ± 0,09
3	nC_4H_9	114,50 ± 0,08	264,94 ± 0,11	282,03 ± 0,11	6,76	1,17 ± 0,08	0,07 ± 0,06	1,48 ± 0,07	0,59 ± 0,07	0,03 ± 0,08	2,42 ± 0,08
4	C_6H_5	112,00 ± 0,03	267,59 ± 0,04	287,42 ± 0,04	18,30	1,15 ± 0,03	0,01 ± 0,03	1,61 ± 0,08	0,65 ± 0,06	0,01 ± 0,08	2,[illegible] ± 0,[illegible]

(*) en Hz par rapport au T.M.S. pris comme référence interne.

(**) en ppm par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe (enregistré à 40,5 MHz)

L'ensemble des valeurs obtenues est rassemblé dans le tableau II.

On peut remarquer que la constante de couplage allylique cisoïde $^4J_{H_1H_2}$ est systématiquement très supérieure à la constante de couplage allylique transoïde $^4J_{H_1H_3}$. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé dans le cas du propène (24) des halogéno-2 propènes (25-26), du phényl-2 propène (27), du méthyl-3 butenyne(28), de l'acrylonitrile (31) etc... Par analogie avec l'étude de BARFIELD (7), on peut penser que ces constantes de couplages sont négatives.

En ce qui concerne les constantes $^4J_{POCCH\ I}$ et $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde et transoïde, la nature du groupement R (tableau II) n'influe pas beaucoup sur les valeurs de ces constantes de couplages.

Il est à noter que la présence du groupement méthyle sur le carbone 1 a, par contre, une très grosse influence sur la valeur absolue de $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde et transoïde puisque dans le cas du vinylphosphate diméthylique, on a (§ II):

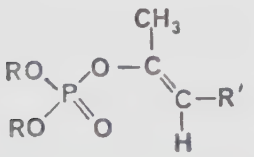
$$^4J_{POCCH\ II}\ \text{cisoïde} = 1{,}14 \pm 0{,}1\ \text{Hz}$$

$$^4J_{POCCH\ II}\ \text{transoïde} = 2{,}85 \pm 0{,}1\ \text{Hz}$$

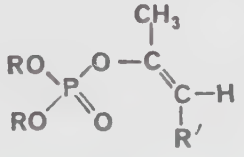
Il n'a pas été possible d'obtenir une variation de la constante de couplage $^4J_{POCCH}$ mesurable dans le cas du composé 1 lorsque l'on fait varier la température de - 40° C à + 150° C dans l'hexachlorobutadiène.

III - 3-1-2 - Phosphates d'énols comportant un groupement méthyle sur le carbone 1 et un autre groupement sur le carbone 2

Il est possible d'envisager dans ces conditions deux isomères géométriques E et Z (29) :



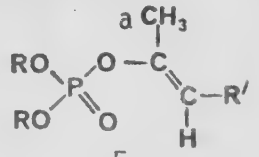
E



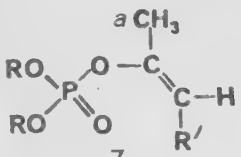
Z

La réaction de PERKOW (30-2) n'étant pas absolument stéréospécifique, il était assez difficile d'identifier l'isomère E ou Z, sans faire une analyse approfondie du spectre RMN.

TABLEAU III - Caractéristiques R M N de



E



Z

N°	R	R'	10^6 (T.M.S.)						|J| en Hz				
			P(*)	a	H_E	H_Z	R	R'	$^4J_{POCCH\ I}$	$^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde	$^4J_{POCCH\ II}$ Transoïde	$^3J_{POCH}$	$^4J_{HCCCH_3}$
1	CH_3	H	4,90	1,93	4,90	4,50	3,78	-	0,65	2,2	0,1	11,5	Trans ∿0 cis 1,1
5E	CH_3	CH_3	4,24	1,88	5,21	-	3,70	1,60	1,8	2,4		11,5	1,0
5Z	CH_3	CH_3	3,94	1,86	-	4,79	3,74	1,60	∿ 0	-	∿ 0,5	11,5	1,1
6E	CH_3	C_6H_5		2,07	6,43	-	3,78	7,24	0,5	2,6	-	11,5	1,0
6Z	CH_3	C_6H_5		2,15	-	5,65	3,80	7,24	1,5	-	0,7	11,5	1,0
7E	C_2H_5	C_6H_5		2,08	6,44	-	4,16(CH_2)	7,26	0,5	2,6		9,0	1,0
7Z	C_2H_5	C_6H_5		2,18	-	5,68	4,16(CH_2)	7,26	1,5	-	0,8	9,0	1,0
8E(**)	CH_3	CO_2CH_3	5,90(***)	2,36	5,76	-	3,82	3,68	∿ 0	1,8	-	11,4	0,9
8Z(**)	CH_3	CO_2CH_3	5,90(***)	2,15	-	5,47	3,88	3,65	1,6	-	0,9	11,4	0,9
9E	CH_3	Br	4,57	2,08	6,11	-	3,78	-	1,0	2,4	-	11,3	1,2
9Z(****)	CH_3	Br	4,57	2,07	-	5,62	3,82	-	1,5	-	0,9	11,5	1,5

*) Par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe

**) Ref. (1)

***) Ref. (49)

****) Obtenu par action du NBP ref. (8).

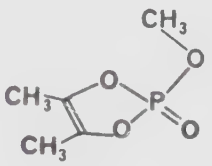
Nous avons rassemblé dans le tableau III quelques exemples de phosphates énoliques de ce type, où nous avons fait varier le groupement R'.

Les paramètres relatifs au composé 8 sont ceux fournis par STILES et coll. (1).

On peut remarquer que la constante $^4J_{HH}$ allylique cisoïde est sensiblement égale à $^4J_{HH}$ allylique transoïde, pour R' ≠ H, dans la plupart des cas. Ce phénomène est analogue à celui observé dans le cas de l'isobutène (26), du méthylvinyléther (32) de l'isoprène (33) etc...

Le proton vinylique dans le cas du vinylphosphate-(E) est systématiquement plus déblindé que dans le cas du vinylphosphate-(Z) correspondant.

La constante de couplage $^4J_{POCCH\ I}$ est variable et comprise entre 0 et 1,6 Hz. Nous avons déjà signalé (ch.A), dans le cas du diméthyl-4,5 oxo-2 méthoxy-2 dioxaphosphole-1,3,2 36, que la constante $^4J_{POCCH\ I} \sim 0$

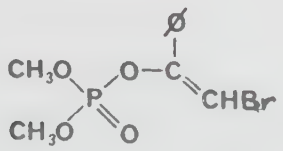


36

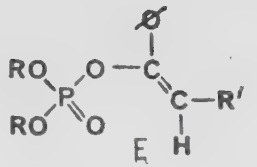
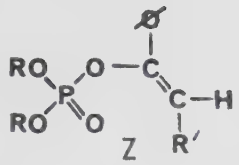
La constante $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde est faible et toujours inférieure à 1 Hz. La constante $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde est toujours supérieure à $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde et sa valeur oscille entre 1,8 et 2,6 Hz.

III - 3-2 - Phosphates d'énols comportant un groupement phényle sur le carbone 1

BOROWITZ (2) a essayé, sans succès, par différentes méthodes, d'obtenir un dérivé phénylé sur le carbone 1 suivant une réaction stéréospécifique. Lorsque l'on est en présence des deux isomères E et Z, ce sont les spectres les plus difficiles à interpréter car les constantes de couplage sont élevées dans les deux cas. Par exemple dans le cas du bromo-2 phényl-1 vinylphosphate diméthylique 15 (tableau IV), la constante de couplage $^4J_{POCCH\ II}$ vaut 1,9 et 2,8 Hz suivant l'isomère considéré :



15

TABLEAU IV - Caractéristiques RMN de  et 

N°	R	R'	δ 10^6 (T.M.S.)						|J| en Hz		
			P(*)	a (multiplet)	H_E	H_Z	R		$^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde	$^4J_{POCCH\ II}$ transoïde	$^3J_{POCH}$
10	CH_3	H	4,22	7,44	5,21		3,75	-	~ 2,3		11,5
11	C_2H_5	H	10,0	7,40	5,25		4,11(CH_2)	1,25(CH_3)	~ 2,4		8,0
12	C_6H_5	H	17,8	7,45	5,22		7,20	-	2,4		-
13E	C_2H_5	CH_3		7,40	5,77	-	4,15(CH_2)	1,23(CH_3)	2,8	-	8,5
13Z	C_2H_5	CH_3		7,40	-	5,60	4,16(CH_2)	1,25(CH_3)	-	2,5	8,5
14E	C_2H_5	Cl		7,35	6,45	-	4,14(CH_2)	1,24(CH_3)	2,8	-	9,0
14Z	C_2H_5	Cl		7,35	-	6,13	4,14(CH_2)	1,24(CH_3)	-	2,3	9,0
15E	CH_3	Br	4,25	7,20	6,45	-	3,65	-	2,8	-	11,5
15Z	CH_3	Br	4,75	7,20	-	6,22	3,65	-	-	1,9	11,5
16E	C_2H_5	C_6H_5		7,40	6,69	-	4,15(CH_2)	1,25(CH_3)	2,5	-	8,5
16Z	C_2H_5	C_6H_5		7,40	-	6,33	4,15(CH_2)	1,25(CH_3)	-	1,0	8,5
17E(**)	C_2H_5	$CO_2C_2H_5$			6,09	-			2,0	-	
17Z(**)	C_2H_5	$CO_2C_2H_5$			-	5,85			-	2,0	

(*) Par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe

(**) Ref. 46.

Il paraît délicat de faire un choix dans ces conditions, compte tenu des résultats précédemment obtenus en ce qui concerne les phosphates d'énols non substitués sur le carbone 1 (§II et réf. 9) et substitués par un groupement méthyle.

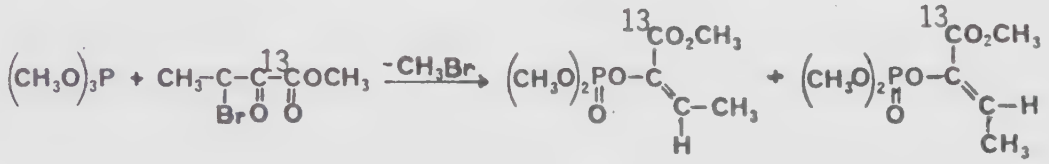
Par contre, dans tous les cas précédemment cités, le proton en position cisoïde par rapport au groupement phosphate, est nettement plus déblindé que le proton en position trans. Si l'on se base sur ce phénomène, il est possible de distinguer les deux isomères 15E et 15Z et l'on peut faire l'attribution suivante :

$$^{4}J_{POCCH\ II}\ \text{cisoïde} = 2{,}8\ Hz$$

$$^{4}J_{POCCH\ II}\ \text{transoïde} = 1{,}9\ Hz$$

Cette hypothèse est confirmée par les travaux de STUBBE (3). Cet auteur résout le problème de l'identification des composés E et Z en utilisant les constantes $^{13}C^{1}H$.

En effet, l'action du triméthylphosphite sur l'oxo-2 bromo-3 butanoate (^{13}C-1) de méthyle conduit au mélange des phosphates d'énols E et Z 19 correspondant (schéma I) :



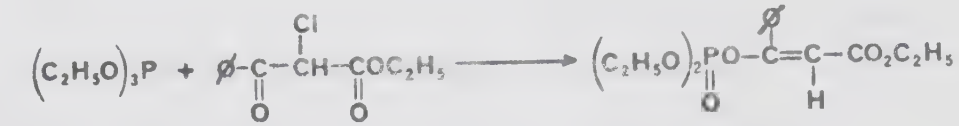
19-E 19-Z

Schéma I

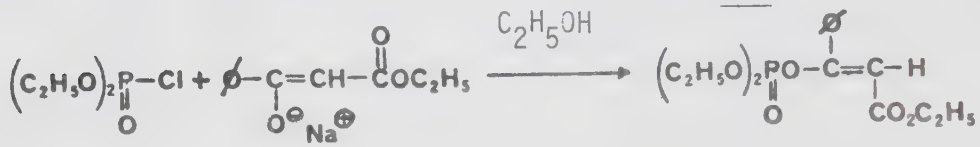
On sait, par ailleurs, que $^{3}J_{^{13}CCCH}$ cis est inférieure à $^{3}J_{^{13}CCCH}$ trans (34). Il est donc possible, dans ces conditions, de discerner sans ambiguité les isomères E et Z (tableau V). La variation des constantes de couplage $^{4}J_{POCCH\ II}$ du composé 19 est du même ordre de grandeur que celle du composé 15.

D'autre part, les travaux de MARECEK et GRIFFITH (46) confirment notre hypothèse en ce qui concerne le blindage des protons β vinyliques. En effet, ils arrivent à obtenir sélectivement le diéthyl phosphate énolique 17-Z ou 17-E suivant le schéma II. Le composé 17-Z pouvait conduire, par ailleurs, au phosphate énolique 37.

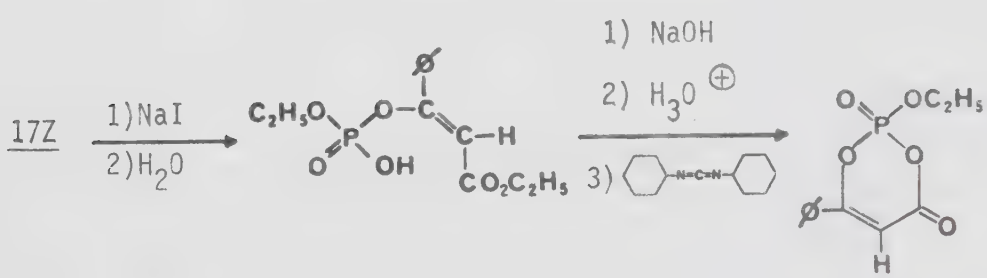
Il est à remarquer que, dans le composé 37, la constante $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde est faible. Ceci s'explique très bien par le fait que la contribution due aux électrons π est nulle si l'on admet que le cycle est plan.



17E



17Z



37 $\delta HA = 6{,}20\ 10^{-6}$

$^4J_{PHA} = 1$ Hz

Schéma II

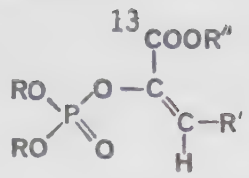
Nous avons rassemblé dans le tableau IV, les principaux résultats relatifs aux phosphates énoliques comportant un groupement phényle sur le carbone 1. Ces résultats sont différents de ceux proposés par BOROWITZ (2). Dans le cas des composés 10 et 11 (R' = H), il est possible, par élévation de température, de simplifier le système vinylique et d'obtenir 1 doublet (figure 4). Dans le cas du composé 12, le doublet est obtenu à température ambiante. La description et l'étude sommaire en RMN du ^1H effectuée par TIDWELL (44) montrent que ce phénomène est également observé dans le cas d'une série de α-arylvinylphosphates diéthyliques para et métasubstitués. Une étude approfondie de ce phénomène fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

III - 3-3 - Phosphates d'énols diversement substitués

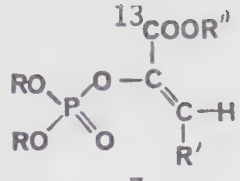
Nous avons rassemblé dans le tableau VI quelques résultats relatifs à des phosphates d'énols diversement substitués. La substitution du groupement méthyle par un groupement éthyle ne perturbe que très peu le système (composé 20).

TABLEAU V

Caractéristiques RMN (3) de



E



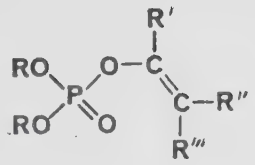
Z

N°	R	R'	R"	$\delta\ 10^6$ (**)			|J| en Hz			
				H_E	H_Z	CH_3	$^4J_{PH\ II\ cis}$	$^4J_{PH\ II\ tr}$	$^3J\ ^{13}C^1H_{cis}$	$^3J\ ^{13}C^1H\ tr$
18(*)	H	H	H	5,33	5,15	-	1,15	1,45	3,1	9,2
19 E	CH_3	CH_3	CH_3	6,52	-	2,32	2,8	-	-	$9,5 \pm 0,5$
19 Z	CH_3	CH_3	CH_3	-	6,82	2,12	-	1,9	2,9	-
20 E	CH_3	Br	H	7,03	-		2,4	-		
20 Z	CH_3	Br	H	-	7,27		-	1,7		

(*) Ref. (4)

(**) par rapport au TMS.

TABLEAU VI

Caractéristiques RMN de 

N°	R	R'	R"	R'''	δ 10^6 (T.M.S.)					|J| en Hz		
					P(***)	R	R'	R"	R'''	$^4J_{POCCH\ I}$	$^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde	$^4J_{POCCH\ II}$ transoïde
21	CH_3CH_2	CH_3CH_2	H	H	6,10	δCH_2 = 4,09 δCH_3 = 1,31	δCH_2 = 2,05 δCH_3 = 1,31	4,69	4,92	1	∿2,3	∿ 0
22	CH_3	CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 a c b		H	4,08	3,78	δa,b = 2,16 (multiplet) δc = 1,69 (multiplet)		5,40		2,0	
23	CH_3CH_2	CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 a c b		H	6,25	δCH_2 = 4,12 δCH_3 = 1,32	δa,b = 2,15 (multiplet) δc = 1,68 (multiplet)		5,39		2,2	
24(*)	CH_3CH_2	CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2		H					5,45			
25(*)	CH_3CH_2	CH_2-CH_2-CH_2		H					5,18			
26	CH_3CH_2	OCH_3	Cl	Cl	7,38	δCH_2 = 4,20 δCH_3 = 1,30	3,80	-	-			
27(**)	CH_3	CH_2Br	H	H	4,82	3,81	4,01	4,98	5,01	∿ 0	∿ 2	∿ 0

(*) Ref. (2)

(**) à une température de l'ordre de 35°C les deux protons R" et R" deviennent équivalents et l'on ne constate plus que un doublet J∿2,1 Hz

(***) par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe (enregistré à 40,5 MHz).

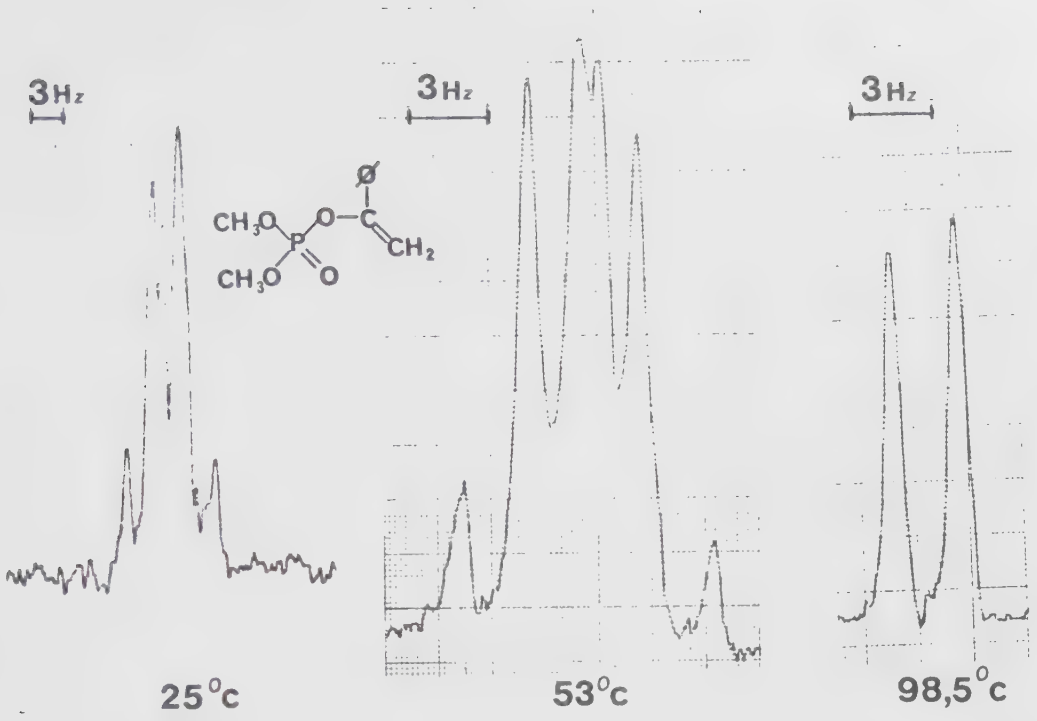


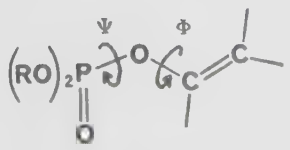
Figure 4

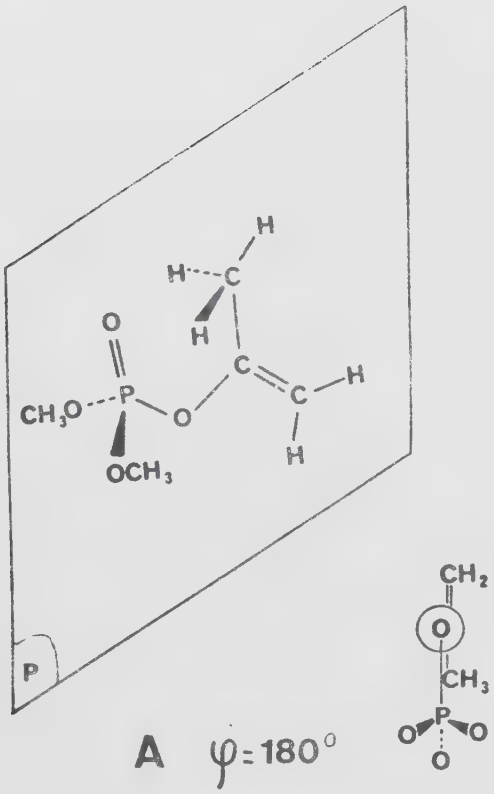
Par contre, si l'on place un groupement bromométhyle sur le carbone 1, on peut constater un phénomène analogue à celui observé dans le cas des dérivés α-phénylés 10, 11 et 12, c'est à dire que les deux protons vinyliques ont sensiblement le même déplacement chimique, et la figure de couplage se simplifie par élévation de température. Le même phénomène est observé avec les dérivés diéthylique et di n-butylique.

Dans le cas des dérivés cyclaniques 21, 22, 23 et 24 on peut constater un fort déblindage du proton vinylique et une constante $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde de l'ordre de 2 Hz.

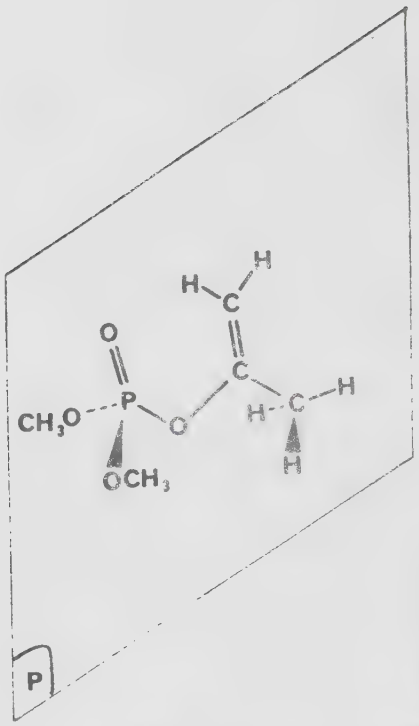
III - 4 - Discussion des résultats

Il est possible, compte tenu des résultats décrits, d'effectuer une analyse conformationnelle de ces phosphates d'énols. Dans cette étude il faut envisager la rotation autour de la liaison P-O (angle dièdre ψ) et autour de la liaison O-C (angle dièdre ϕ)(§ II).

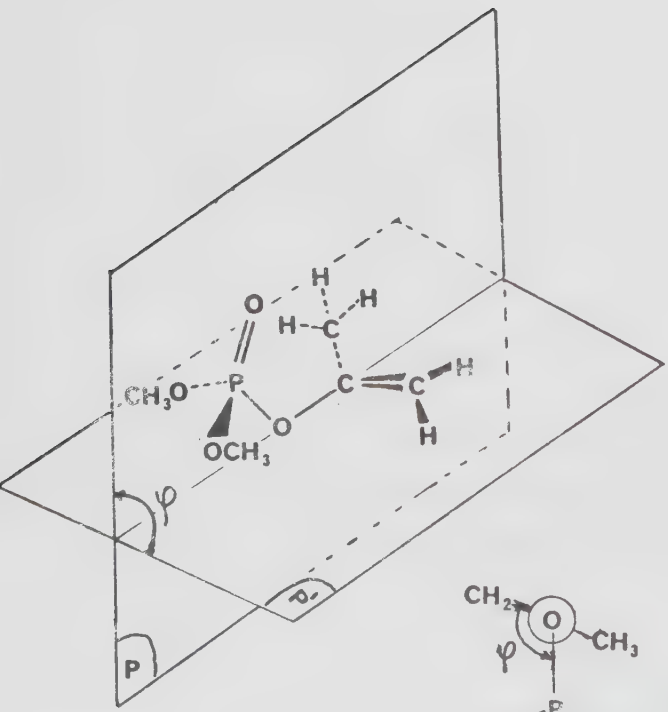


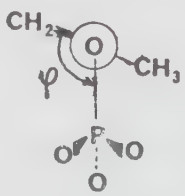


A $\varphi = 180°$

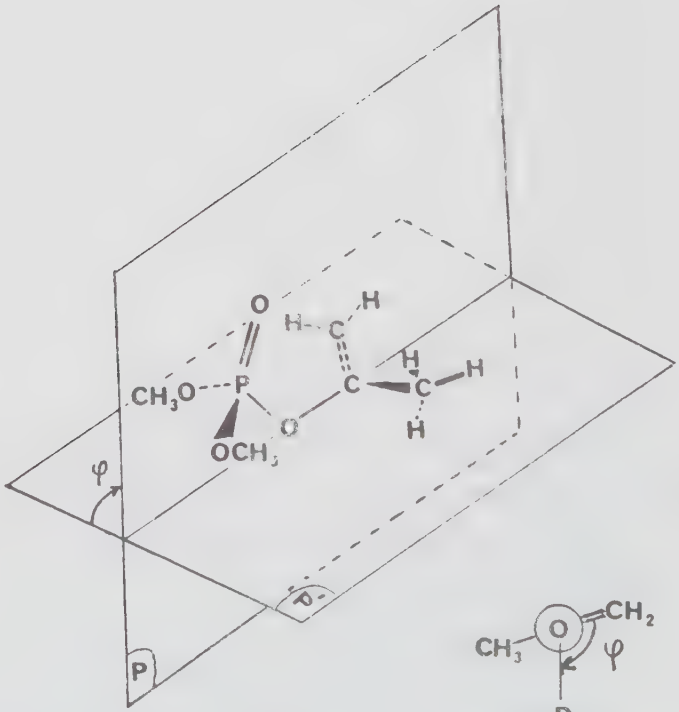


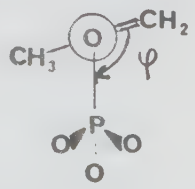
B $\varphi = 0°$





C





D

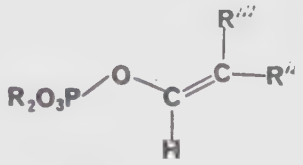
Figure 5

Les deux groupements méthoxy fixés sur l'atome de phosphore sont toujours équivalents dans le domaine de température considéré (-40° + 150° C). On ne tiendra pas compte, comme nous l'avons fait précédemment(§II), de la rotation autour de la liaison P-O.

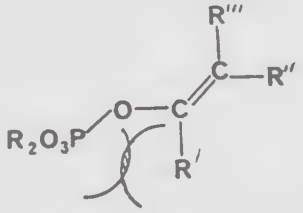
Nous avons montré, en ce qui concerne l'enchaînement énolique, qu'il est possible d'envisager 4 formes stables pour les phosphates d'énols :

- 2 formes planes où l'angle dièdre ϕ formé par l'intersection des plans P-O-C= et O-C=C prend la valeur 0 ou 180°
- 2 formes gauches où cet angle dièdre peut prendre les valeurs ϕ ou $-\phi$ (figure 5).

Dans le cas des phosphates d'énols non substitués sur le carbone 1, nous avons montré (§II) que la forme la plus stable était celle où l'angle dièdre ϕ = 180° :



Il paraît logique de supposer que la présence d'un groupement volumineux sur le carbone 1 va augmenter considérablement l'énergie totale de la molécule dans cette conformation, par suite d'une gêne stérique importante entre le groupement R' et le groupement phosphate.



III - 4-1 - Cas des composés substitués par un méthyle sur le carbone 1

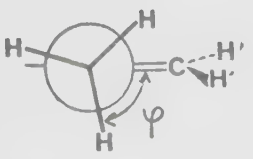
Dans le cas des isopropénylphosphates, on conçoit facilement que la gêne stérique sera du même ordre de grandeur pour ϕ = 0° (forme B), et ϕ = 180° (forme A) (Fig.5).

Il paraît logique d'envisager comme forme stable une forme gauche. La contribution due aux électrons π : $^4J_{PH}^{\pi}$ sera donc prépondérante (7, 35 à 40). Dans le cas d'un fragment isopropénique CH_3-C=CH_2', cette contribution est de la forme (7, 35 à 40) :

$$^4J_{HH'}^{\pi} = A \sin^2\phi + B$$

avec (40) : $B \sim 0$

$A \sim -3{,}36$



où ϕ est l'angle dièdre représenté ci-dessus.

Dans notre cas la constante de couplage $^4J_{P\text{-}O\text{-}C=C\text{-}H\ II}$ sera de la forme :

$$\langle {}^4J_{PH} \rangle = x\ {}^4J_{PH}\ (180°) + y\ {}^4J_{PH}\ (0°) + 2\left[1-(x+y)\right] {}^4J_{PH}(\phi)$$

x et y étant les populations des formes A et B (figure 5).

Dans le cas des phosphates isopropéniques, x et y seront très petites compte tenu de la gêne stérique. Par ailleurs, on sait que la contribution due aux électrons σ dans le cas du propane est positive et telle que (7, 40 à 43) :

$$\langle {}^4J^{\sigma}_{HH'}\ (\text{transoïde}) \rangle > \langle {}^4J^{\sigma}_{HH'}\ (\text{cisoïde}) \rangle$$

Nous avons montré que le même phénomène se produit dans le cas des phosphates d'énols (§ II). Dans ces conditions on comprend très bien que pour le composé 1 nous ayons :

$$\left| {}^4J_{POCCH\ II}\ \text{cisoïde} \right| > \left| {}^4J_{POCCH\ II}\ \text{transoïde} \right|$$

En effet, si la contribution $^4J^{\sigma}$ transoïde qui est positive annule la contribution $^4J^{\pi}$ transoïde qui est négative, la constante $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde sera très faible en valeur absolue.
La contribution $^4J^{\sigma}$ cisoïde étant plus faible que la contribution $^4J^{\sigma}$ transoïde, la constante de couplage $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde sera supérieure en valeur absolue à la constante de couplage $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde, les contributions $^4J^{\pi}$ transoïde et $^4J^{\pi}$ cisoïde étant sensiblement égales (53). En conséquence, on peut penser que $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde est négative, bien que nous n'ayons pu déterminer par double irradiation, le signe de cette constante.

Il n'est pas possible pour l'instant (compte tenu de nos résultats expérimentaux) d'émettre une hypothèse en ce qui concerne le signe de $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde dans le cas de 1.

Si l'on augmente la température, on devrait augmenter la population des formes planes x et y et par voie de conséquence $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde, devrait diminuer en valeur absolue. C'est effectivement ce que l'on observe dans le cas du composé 9E comme le montre le tableau VIII.

TABLEAU VII

Comparaison des constantes $^4J_{PH\ II}$ dans le cas des vinyl et isopropenylphosphates diméthyliques

Phosphate	$(MeO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-O-CH=CH_2$ (*)	$(MeO)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-O-\overset{\overset{CH_3}{\|}}{C}=CH_2$
$^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde (**)	- 1,14	- 2,20
$^4J_{POCCH\ II}$ transoïde (**)	+ 2,85	± 0,08

(*) Chapitre B-II
(**) en Hz

TABLEAU VIII

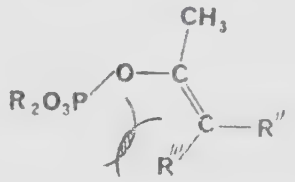
Influence de la température sur $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde de 9E

(solvant : hexachlorobutadiène)

T (°C)	25	53	98,5
$\lvert^4J_{POCCH\ II}\rvert$ cisoïde (*)	2,40	2,30	2,10

(*) en Hz

Dans le cas des composés 5Z, 6Z, 7Z, 8Z et 9Z, $|^4J_{POCCH\ II}|$ transoïde est comprise entre 0,5 et 0,9 Hz. Nous avons vu (§II) que la forme B (figure 5) ne peut exister compte tenu de la gêne stérique provoquée par le substituant placé en position cisoïde par rapport au groupement phosphate :



$\phi = 0°$

Si la population de la forme plane B est nulle, on constate une augmentation des formes gauches et de la forme plane A.

Compte tenu du fait que pour les composés 5Z à 9Z, $|^4J_{POCCH\ II}|$ transoïde est supérieure à celle du composé 1, cette constante de couplage devrait être négative pour ces cinq composés.

III - 4-2 - Cas des composés substitués par un groupement autre qu'un méthyle sur le carbone 1

La valeur fortement élevée de $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde autorise l'hypothèse que la forme plane A ($\phi = 180°$) ne peut exister dans le cas de cette série substituée par un phényle sur le carbone 1, ou dans la série substituée par un groupement carboxylique sur le carbone 1. Seules les formes planes B ($\phi = 0°$) et gauches sont susceptibles d'exister dans le cas des composés 10, 11, 12, 13E, 14E, 15E, 16E, 17, 18E et 19E.

La constante $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde doit être négative, par analogie avec les dérivés comportant un méthyle sur le carbone 1. Si l'on augmente la température, la proportion de la forme plane B va augmenter, donc, si la forme gauche est la plus stable $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde doit diminuer, c'est ce que l'on observe dans le cas du composé 15 E comme le montre le tableau IX. Par ailleurs, dans le cas des composés 13Z, 14Z, 15Z, 16Z, 18Z et 19Z, seule la forme gauche est susceptible d'exister, ce qui explique, d'une part que $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde, dans le cas de 15Z, ne varie pas avec la température (tableau IX) et d'autre part une valeur absolue de $^4J_{POCCH\ II}$ transoïde supérieure à celle des dérivés méthylés sur le carbone 1. Dans ces conditions, cette constante de couplage doit être négative car on aura essentiellement une contribution de type π.

TABLEAU IX

Influence de la température sur $^4J_{POCCH\ II}$ de 15 (dans l'hexachlorobutadiène)

Phosphate	|J| (Hz)	Température (°C)		
		25	53	98,5
15 E	$^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde	2,80	2,70	2,50
15 Z	$^4J_{POCCH\ II}$ transoïde	1,90	1,85	1,90

Le cas des dérivés diversement substitués et notamment des dérivés cycliques, peut être inclus dans le cadre des dérivés du type méthyl-1 vinylphosphates-(E) substitués sur le carbone 2. On peut remarquer, en effet, que $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde est toujours de l'ordre de 2 Hz.

Le déplacement chimique du ^{31}P est d'une manière générale plus positif que pour les dérivés non substitués sur le carbone 1 (§ II). Ce phénomène pourrait également être en faveur de la forme gauche en tant que forme prépondérante. On peut penser que, dans ces conditions, l'atome de phosphore se trouve dans le cône d'anisotropie de la double liaison et aura tendance à être plus blindé.

III - 4-3 - Calcul des déplacements chimiques des protons vinyliques

Nous avons montré qu'il est possible de déterminer le déplacement chimique des protons vinyliques (§ II) en utilisant la méthode de TOBEY et PASCUAL (5, 6).

Dans le cas de groupements volumineux, comme les groupements OCH_3 et CO_2CH_3, TOBEY (5) montre que σ peut varier de plus de 0,5 ppm.

Nous avons donc déterminé de nouvelles valeurs de σ cis et σ trans dans le cas des phosphates d'énols substitués sur le carbone 1, puisque comme le montre la variation des constantes de couplages $^4J_{POCCH\ II}$, il y a une gêne stérique importante entre le substituant sur le carbone 1 et le groupement phosphate.

Nous avons choisi pour le calcul de ces constantes σ, treize phosphates d'énols diversement substitués (1, 5, 6, 8 à 10, 13 à 17, 19 et 22) et l'on trouve :

σ cis = -0,08 ppm

σ trans = +0,36 ppm

TABLEAU X - Déplacements chimiques (en ppm) calculés et observés pour 37 phosphates d'énols substitués sur le carbone-1.

Pour les constantes σ utilisées voir Ref (5)(*)

Composé n°	δH_E		δH_Z	
	obs	calc	obs	calc
1	4,90	5,01	4,50	4,59
2	4,88	5,01	4,48	4,59
3	4,87	5,01	4,47	4,59
4	4,90	5,01	4,51	4,59
5E	5,21	5,45		
5Z			4,79	5,03
6E	6,43	6,44		
6Z			5,65	5,63
7E	6,44	6,44		
7Z			5,68	5,63
8E (***)	5,76	5,85		
8Z (***)			5,47	5,43
9E	6,11	6,03		
9Z			5,62	5,61
10	5,21	5,29	5,21	5,13
11	5,25	5,29	5,25	5,13
12	5,22	5,29	5,22	5,13
13E	5,77	5,79		
13Z			5,60	5,57
14E	6,45	6,34		
14Z			6,13	6,18
15E	6,45	6,31		
15Z			6,22	6,15
16E (**)	6,69	6,72		
16Z (**)			6,33	6,22
17E (***)	6,09	5,97		
17Z (***)			5,85	5,81
19E (****)	6,52	6,35		
19Z (****)			6,82	6,75
20E (****)	7,03	6,93		
20Z (****)			7,27	7,33
21	4,92	5,01	4,79	4,59
22	5,40	5,76		
23	5,39	5,76		
24	5,45	5,76		
25	5,18	5,76		
27	5,01	5,42	4,98	5,03

(*) Dans tous les cas des phényles en position 1, nous avons utilisé les constantes de TOBEY (5) relatives à un phényle encombré.

(**) Phényle en position 2, non encombré (5).

(***) Ref. (6) "solo"

(****) Ref. (6) et ref. (48).

TABLEAU XI - Comparaison entre les déplacements chimiques observés et les déplacements chimiques calculés en utilisant les contributions aux constantes d'écran σ pour les phosphates d'énols substitués sur le carbone 1.

Composé	δH_E			δH_Z		
	calc σ cis = + 0,28	obs	calc σ cis =-0,08	calc σ trans =+0,68	obs	calc σ trans = + 0,36
1	4,65	4,90	5,01	4,27	4,50	4,59
2	4,65	4,88	5,01	4,27	4,48	4,59
3	4,65	4,87	5,01	4,27	4,47	4,59
4	4,65	4,90	5,01	4,27	4,51	4,59
5 E	5,09	5,21	5,45			
5 Z				4,71	4,79	5,03
21	4,65	4,92	5,01	4,27	4,69	4,59
22	5,10	5,40	5,76			
23	5,10	5,39	5,76			
24	5,10	5,45	5,76			
25	5,10	5,18	5,76			
27	5,06	5,01	5,42	4,71	4,98	5,03

Ces valeurs diffèrent sensiblement de celles déterminées à partir de phosphates d'énols non substitués sur le carbone 1 puisque nous avions trouvé (§II) :

$$\sigma \text{ cis} = + 0{,}28 \text{ ppm}$$
$$\sigma \text{ trans} = + 0{,}68 \text{ ppm}$$

Les déplacements chimiques calculés à l'aide de ces valeurs sont rassemblés dans le tableau X. On peut constater une parfaite analogie entre les valeurs calculées et observées, sauf dans le cas de quelques dérivés substitués par un méthyle sur le carbone 1 et dans le cas des composés cyclaniques.

Nous avons rassemblé dans le tableau XI les valeurs observées et calculées en utilisant les contributions aux constantes d'écrans correspondant aux phosphates d'énols substitués ou non sur le carbone 1.

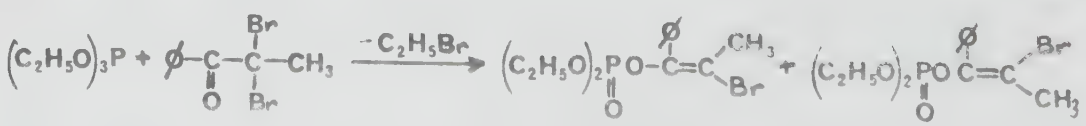
Cette méthode nous permet donc, non seulement de déterminer sans ambiguité l'isomère géométrique considéré, mais d'avoir aussi une idée sur la possibilité d'existence de cette molécule suivant une conformation plane. En effet, dans le cas des phosphates non substitués sur le carbone 1, la conformation la plus stable est une forme plane. Dans le cas de groupements très volumineux, ces formes planes ne peuvent exister.

Dans le cas des composés 1 à 5, 21 à 27 où les conformations planes peuvent exister, les déplacements chimiques des protons vinyliques observés sont différents de ceux calculés en utilisant les contributions aux constantes d'écrans σ cis et σ trans. D'une manière générale on peut écrire que l'on a dans tous les cas :

$$-0{,}08 \leqslant \sigma \text{ cis} \leqslant + 0{,}28$$
$$+0{,}36 \leqslant \sigma \text{ trans} \leqslant + 0{,}68$$

III - 4-4 - Constantes de couplage $^5J_{POCCH}$

Lorsque la double liaison de l'enchaînement énolique est totalement substituée, les considérations précédentes ne nous permettent pas de distinguer les différents stéréoisomères susceptibles d'exister. C'est le cas du bromo-2 phényl-1 propenyl phosphate diéthylique 38 obtenu par BOROWITZ par action du triethylphosphite sur la dibromopropiophénone (49) :

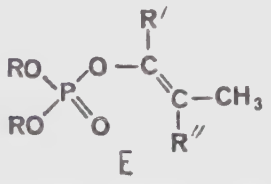


38Z (trans) 38E (cis)

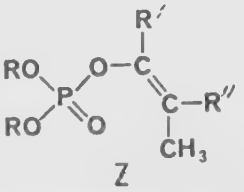
Il est possible d'identifier les composés 38 Z et 38 E en considérant la constante $^5J_{P\text{-}O\text{-}C=C\text{-}C\text{-}H}$. Il s'agit d'une constante de type homoallylique qui est relativement importante si la double liaison est fortement substituée. En effet, dans ces conditions, les formes gauches seront préférentielles et la valeur absolue de $^5J_{PH}$ sera relativement importante puisque la contribution due aux électrons π, dépend de $\sin^2 \phi$ (7). Par ailleurs, dans le cas des dérivés du butène-2, il a été montré que $^5J_{HH}$ (trans) est supérieure à $^5J_{HH}$ (cis) d'environ 0,3 Hz (16-50). Nous observons un phénomène analogue dans le cas de nos dérivés, comme le montre le tableau XII.

TABLEAU XII

Variation de $^5J_{POCCCH}$ dans



E



Z

N°	Phosphate			$^5J_{POCCCH}$	
	R	R'	R"	E	Z
5	CH_3	CH_3	H	2,4	2,0
13	C_2H_5	C_6H_5	H	3,0	2,5
19(*)	CH_3	CO_2CH_3	H	3,3	3,0
38	C_2H_5	C_6H_5	Br	3,2(**)	2,7(***)

(*) Ref. (3)
(**) Z (trans)
(***) E (cis)

Le tableau XII montre bien que le composé 38 Z est celui où la constante $^5J_{PH}$ = 3,2 Hz, ce qui nous permet de dire, compte tenu des résultats obtenus par BOROWITZ (49), que l'action de la dibromopropiophénone conduit à 60 % du composé 38 Z et 40 % du couposé 38 E.

III - 5 - Conclusion

L'analyse RMN des phosphates d'énols E et Z substitués sur le carbone 1, nous a permis d'identifier ces composés sans ambiguité. Le proton vinylique en position cisoïde sur le carbone 2 est toujours plus déblindé que le proton transoïde. Une association intramoléculaire se produit et il est possible de la diminuer par élévation de température.

Dans le cas où le groupement fixé sur le carbone 1 est un groupement carboxylique, c'est le proton transoïde par rapport au groupement phosphate qui est le plus déblindé (composés 18 et 19).

Les résultats que nous proposons sont en bon accord avec les calculs effectués suivant la méthode de TOBEY (5) et PASCUAL (6), bien que certains de nos résultats présentent des différences avec ceux proposés par BOROWITZ (2).

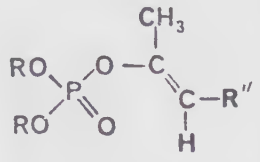
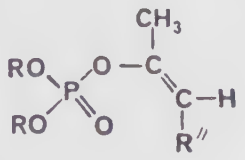
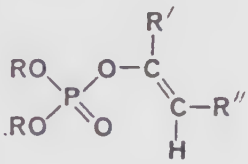
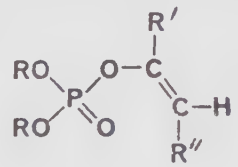
Nous avons pu justifier d'une part, les variations des constantes de couplages $^4J_{POCCH\ II}$ cisoïde et transoïde et d'autre part, déterminer ainsi les conformations susceptibles d'exister et leur stabilité relative par rotation autour de la liaison O-C de l'enchaînement énolique.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau XIII.

La constante $^5J_{POC=CCH_3}$ est comprise entre 2 et 3,2 Hz suivant la nature des substituants sur la double liaison, mais dans tous les cas envisagés cette constante est supérieure en valeur absolue lorsque le méthyle est en trans par rapport au groupement phosphate.

Nous ne pouvons, toutefois, essayer d'interpréter ces résultats d'une manière quantitative. Lorsque nos connaissances sur les valeurs des constantes $^4J_{POCCH\ II}$, obtenues à partir de conformations bloquées faisant intervenir des valeurs variables de l'angle dièdre ϕ, seront plus approfondies, il ne paraît pas impossible de déterminer ces valeurs des angles ϕ correspondant aux formes gauches et éventuellement les populations de ces différentes conformations. Nos études vont dans ce sens actuellement.

TABLEAU XIII

Composé	Formes supposées	Formes stables	$^4J_{POCCH\ II}$	
			cisoïde	transoïde
	A, B, C, D	C, D	-1,8 à -2,6	-
	A, C, D	C, D	-	0 à -0,9
 R' = ϕ, CO_2R	B, C, D	C, D	-2,6 à -2,8	-
 R' = ϕ, CO_2R	C, D	C, D	-	-1,0 à -2,5

III-6 B I B L I O G R A P H I E

(1) A.R. STILES, C.A. REILLY, G.R. POLLARD, C.H. TIEMAN, L.F. WARD, D.D. PHILIPS, S.B. SOLOWAY et R.R. WHETSTONE, J. Org. Chem., 1961, 26, 3960.

(2) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG , E.W.R. CASPER et R.K. CROUCH, J. Org. Chem., 1971, 36, 3282.

(3) I.A. STUBBE et G. KENYON, Biochemistry, 1971, 10, 2669.

(4) M. COHN, J.E. PEARSON, E.L. O'CONNEL et J.A. ROSE, J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 4095.

(5) S.W. TOBEY, J. Org. Chem., 1969, 34, 1281.

(6) C. PASCUAL, J. MEIER et W. SIMON, Helv. Chim. Acta, 1966, 49, 164.

(7) M. BARFIELD et B. CHAKRABARTI, Chem. Rev. 1969, 69, 757.

(8) G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT, J.C. TRAYNARD et E. GAYDOU, Bull. Soc. Chim., 1969, 1304.

(9) E. GAYDOU, J. LLINAS, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, Ann. Fac. Sci. Marseille, 1970, 43A, 83.

(10) J.P. ALBRAND, D. GAGNAIRE et J.B. ROBERT, Bull. Soc. Chim., 1969, 3496.

(11) A.A. BOTHNER-BY et W.P. TRAUTWEIN, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2189.

(12) M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 1959, 30, 11.

(13) E.J. BOROS, K.J. COSKRAN, R.W. KING et J.G. VERKADE, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1140.

(14) J.P. MAJORAL et J. NAVECH, Bull. Soc. Chim., 1971, 95.

(15) D.W. WHITE et J.G. VERKADE, J. Mag. Resonance, 1970, 3, 111.

(16) M. BARFIELD et S. STERNHELL, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1905.

(17) H.C. BEYERMAN, D.W. REINMOUDT, A. SINNEMA et A. VAN , Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1966, 85, 347.

(18) T.H. SIDALL et C.A. PROHASKA, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 3967.

(19) R. BURGADA, G. MARTIN et G. MAVEL, Bull. Soc. Chim., 1963, 2154.

(20) E. DUVAL, J. RANFT et G.J. BENE, Mol. Phys., 1965, 9, 427.

(21) R.R. DEAN et W. Mc FARLANE, Chem. Comm., 1967, 840.

(22) M.P. WILLIAMSON et C.E. GRIFFIN, J. Phys. Chem., 1968, 72, 4043.

(23) S. CASTELLANO, C. SUN et R. KOSTELNIK, J. Chem. Phys., 1967, 46, 327.

(24) A.A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 231.

(25) M.Y. DEWOLF et J.D. BALDESCHWIELER, J. Mol. Spectroscopy, 1964, 13, 344.

(26) W. BRUGEL, "NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA AND CHEMICA STRUCTURE", Vol. I, Académic Press, New York, 1967.

(27) D.R. DAVIS et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, 2252.

(28) H.M. HUTTON et T. SCHAEFER, Can. J. Chem., 1967, 45, 1165.

(29)a J.E. BLACKWOOD, C.L. GLADYS, K.L. LOENING, A.E. PETRARCA et J.E. RUSH, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 509.

b Nomenclature SECTION E,Bull. Soc. Chim., 1970, n° 15b.

(30) F.W. LICHTENTHALER, Chem. Rev., 1961, 61, 607.

(31) G.S. REDDY, J.H. GOLDSTEIN et L. MANDEIL, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 1300.

(32) R.T. HOBGOOD, Jr., G.S. REDDY et J.H. GOLDSTEIN, J. Phys. Chem., 1963, 67, 110.

(33) D.F. KOSTER et A. DANTI, J. Phys. Chem., 1965, 69, 486.

(34) D.M. GRANT et B.V. CHENEY, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 5315.

(35) H.M. Mc CONNELL, J. Mol. Spectrosc., 1957, 1, 11.

(36) H.M. Mc CONNELL, J. Chem. Phys., 1959, 30, 126.

(37) M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 1960, 33, 1842.

(38) M. BARFIELD et M. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 1.

(39) Z. LUZ, J. Chem. Phys., 1968, 48, 4186.

(40) M. BARFIELD, J. Chem. Phys., 1968, 48, 4463.

(41) S. STERNHELL, Pure Appl. Chem., 1964, 14, 15.

(42) M. BARFIELD, J. Chem. Phys., 1964, 41, 3825.

(43) E.W. GARBISCH, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 5561.

(44) R.D. FRAMPTON, T.T. TIDWELL et V.A. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1271.

(45) M. KAINOSHO et A. NAKAMURA, Tetrahedron, 1969, 25, 4071.

(46) J.F. MARECEK et D.L. GRIFFITH, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 917.

(47) E. WINTERFELDT et H. PREUSS, Chem. Ber., 1966, 99, 450.

(48) C.T. ROSS et F.J. BIROS, Anal. Chim. Acta, 1970, 52, 139.

(49) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, E.W.R. CASPER et R.K. CROUCH, Phosphorus, 1, 1972, 301.

(50) R.R. FRASER, Can. J. Chem., 1960, 38, 549.

IV - PARTIE EXPERIMENTALE (*)

La synthèse des produits a été décrite dans les chapitres A et F.

IV - 1 - Enregistrement des spectres

Les spectres du ^{1}H ont été effectués sur un appareil VARIAN A 60 ou HA 100, en solution (30 % en poids) dans du tétrachlorure de carbone avec du T.M.S. comme référence interne. Les spectres à température variable l'ont été sur un appareil VARIAN A 60 dans de l'hexachlorobutadiène ; Quant aux spectres du ^{31}P ils ont été enregistrés sur un appareil HA 100 VARIAN équipé d'une sonde pour le phosphore à 40,5 MHz.

IV - 2 - Calcul des spectres

Les calculs des spectres ont été effectués à l'aide du programme LAOCOON III. Ce programme permet d'optimiser la valeur des glissements chimiques et des constantes de couplage en minimisant l'écart observé entre les raies expérimentales du spectre et les transitions calculées par la méthode des moindres carrés. Ce programme a été adapté sur IBM 360/44, sa capacité a été étendue aux systèmes de sept spins et il lui a été adjoint un programme de tracé de courbes utilisant les fonctions de Lorentz, sur Plotter IBM 1627. A chaque paramètre magnétique optimisé est associée une erreur statistique évaluée sur un intervalle de confiance à 95 %.

(*) Nous tenons à exprimer ici notre reconnaissance à J.R. LLINAS pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de ce travail ainsi qu'à Melle BERGER et M. ARCHAVLIS pour le grand nombre de spectres qu'ils ont enregistré.

V - CONCLUSION

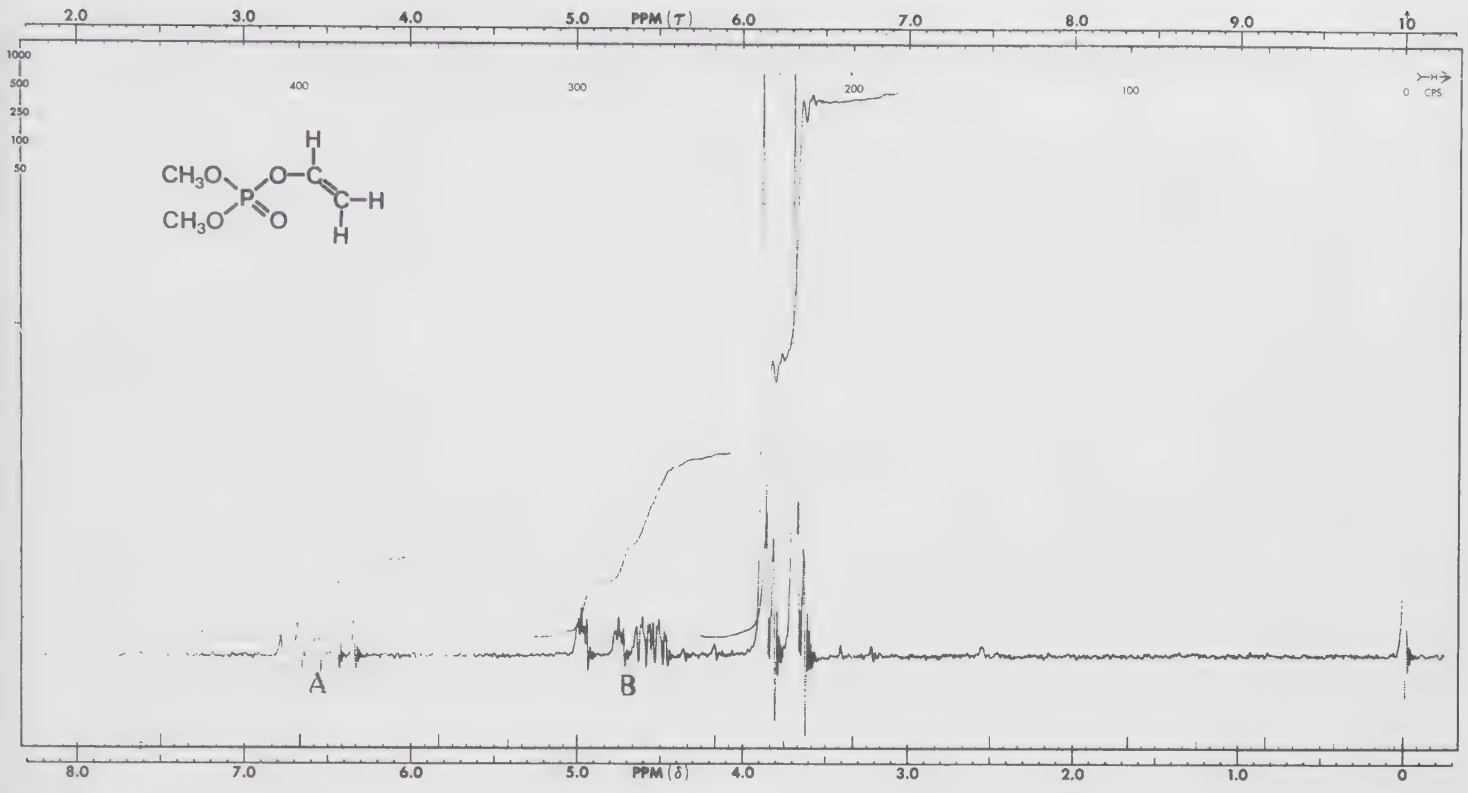
L'étude en résonance magnétique nucléaire du ^{1}H et du ^{31}P de 64 phosphates d'énols nous a permis de dégager les principaux points suivants :

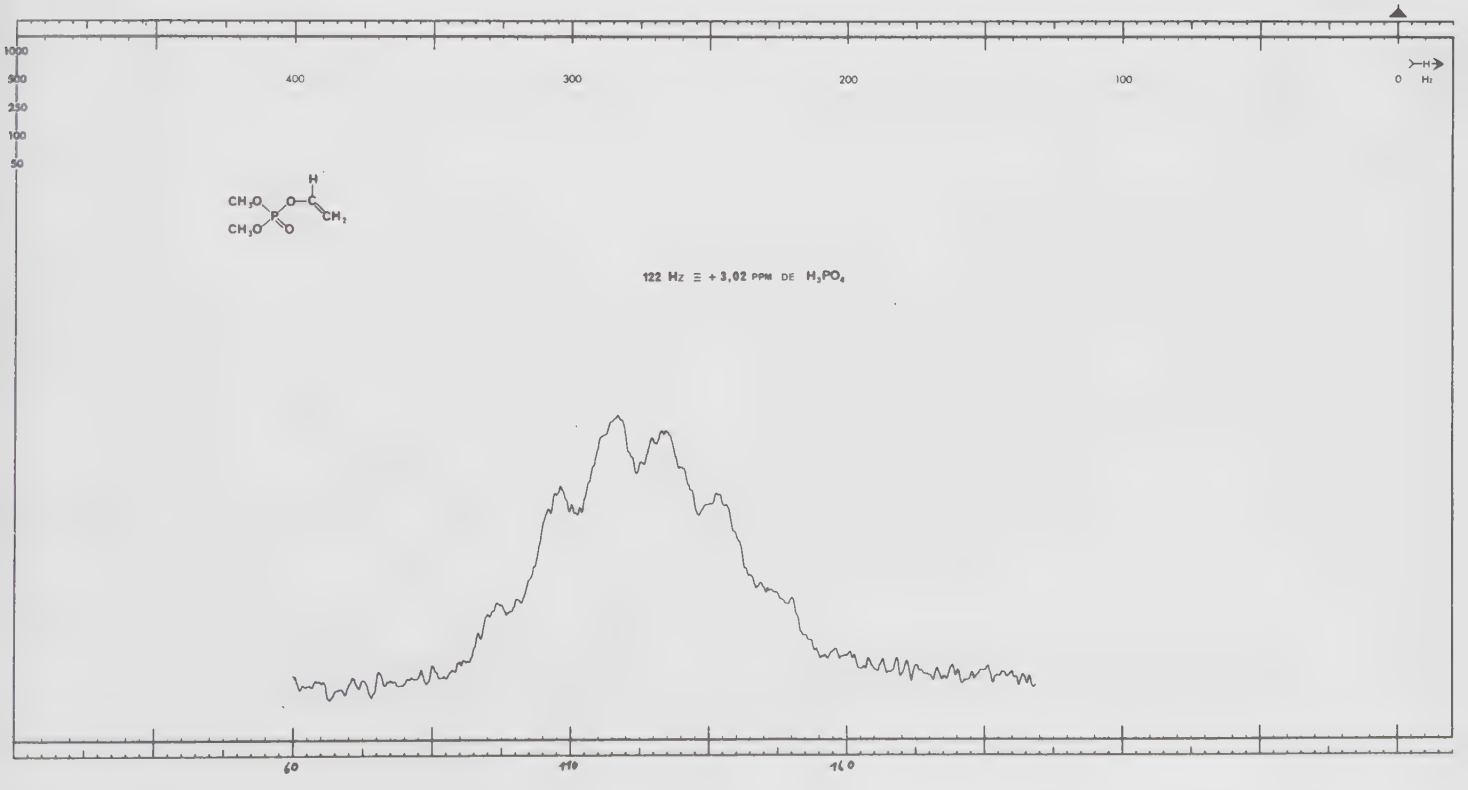
- Par la considération systématique des paramètres J et δ nous avons pu justifier la variation de ces paramètres et prévoir cette variation en fonction des substituants disposés sur l'enchaînement énolique.

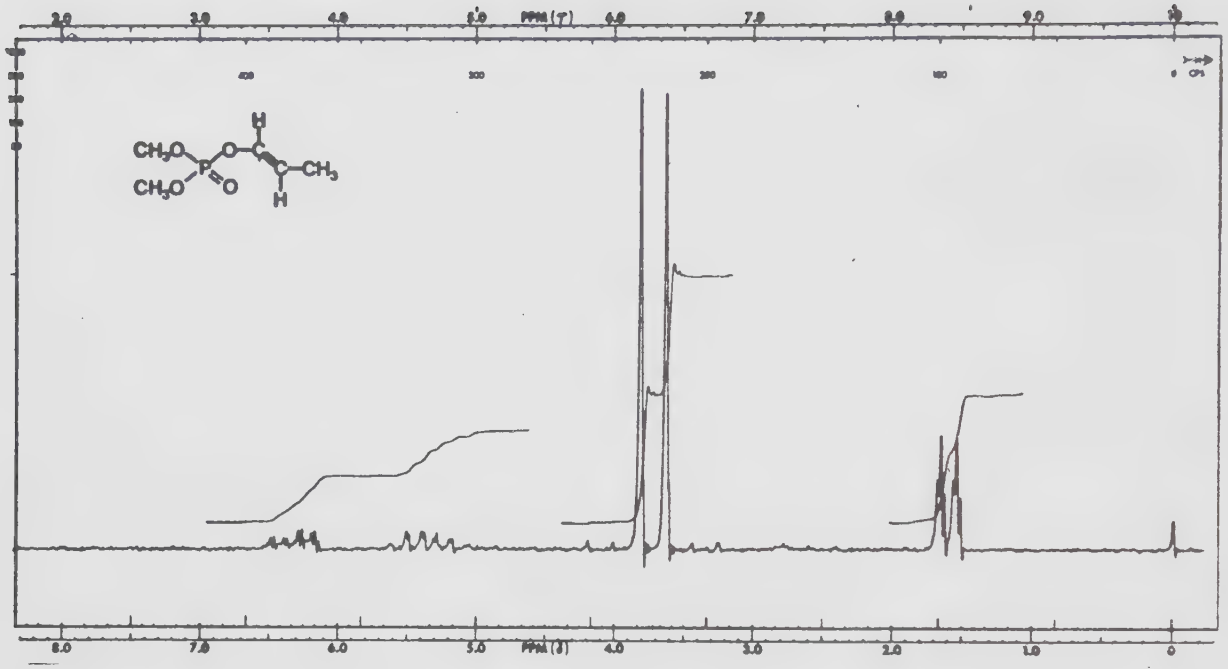
- Nous avons pu mettre en évidence l'existence de conformations planes et gauches entre l'enchaînement énolique et le groupement phosphate. Dans le cas de phosphates non substitués sur le carbone 1, la forme la plus stable est la forme plane où la double liaison C=C est en trans par rapport à la liaison P-O (ϕ = 180°). Dans le cas de phosphates substitués sur le carbone-1, les formes stables correspondent à des formes gauches que l'on essaiera de mettre en évidence par une méthode de calcul semi-empirique.

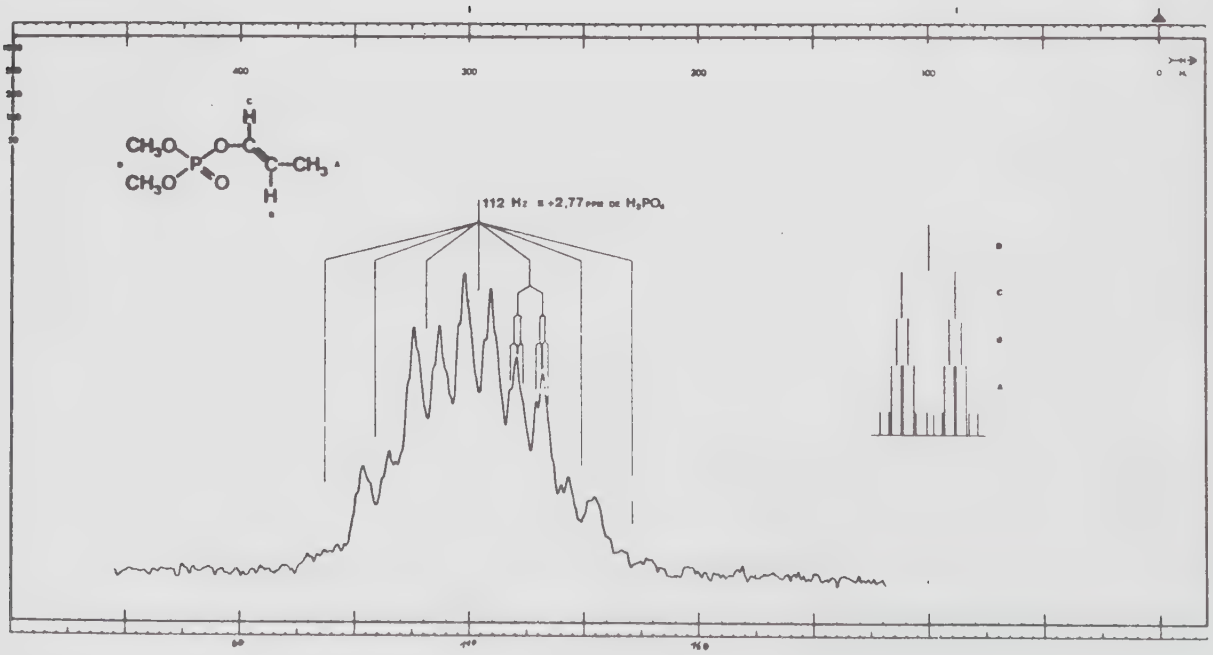
- La détermination des isomères géométriques nous permettra de discuter sans ambiguité de la stéréosélectivité de la réaction de Perkow.

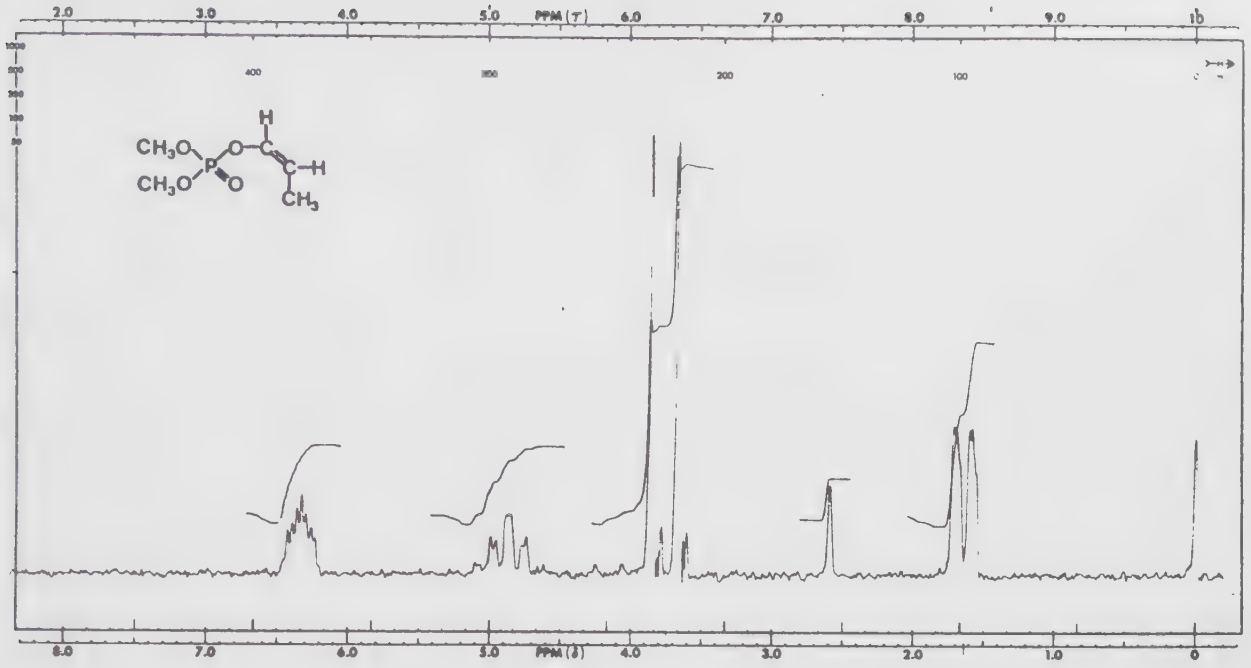
VI - ANNEXE

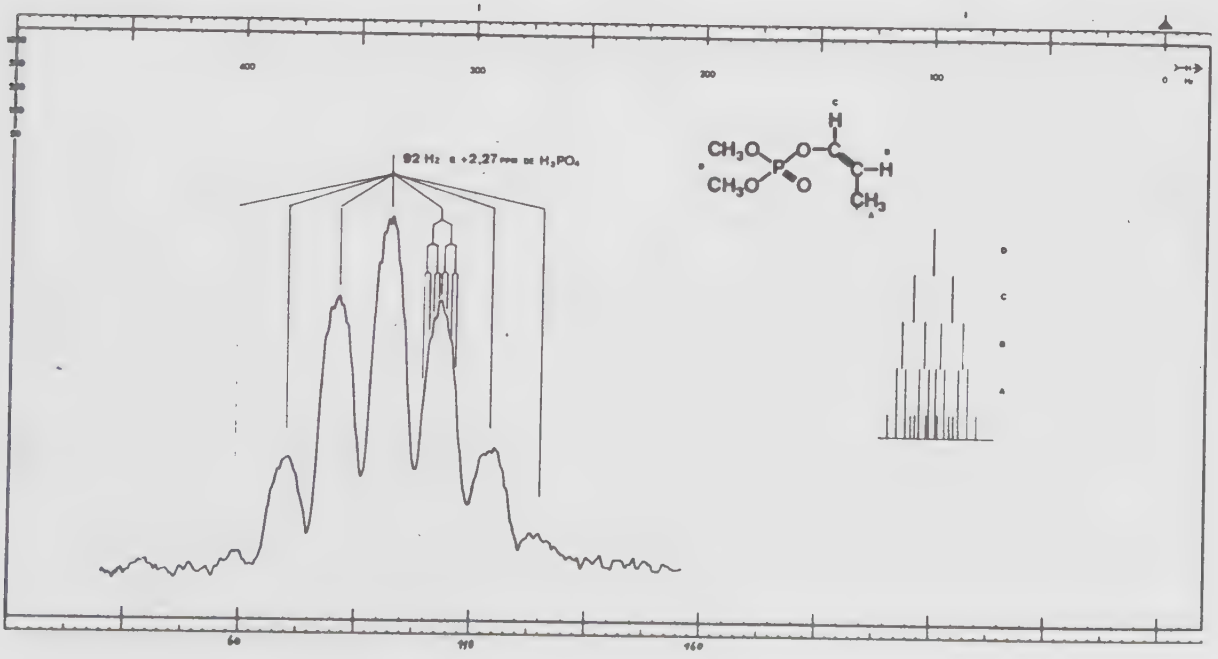

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
CPS
A
B
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

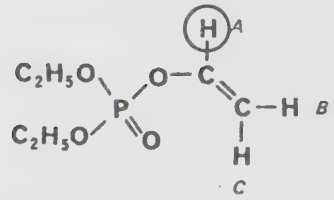

Hz
122 Hz ≡ +3,02 PPM DE H3PO4
60
110
160

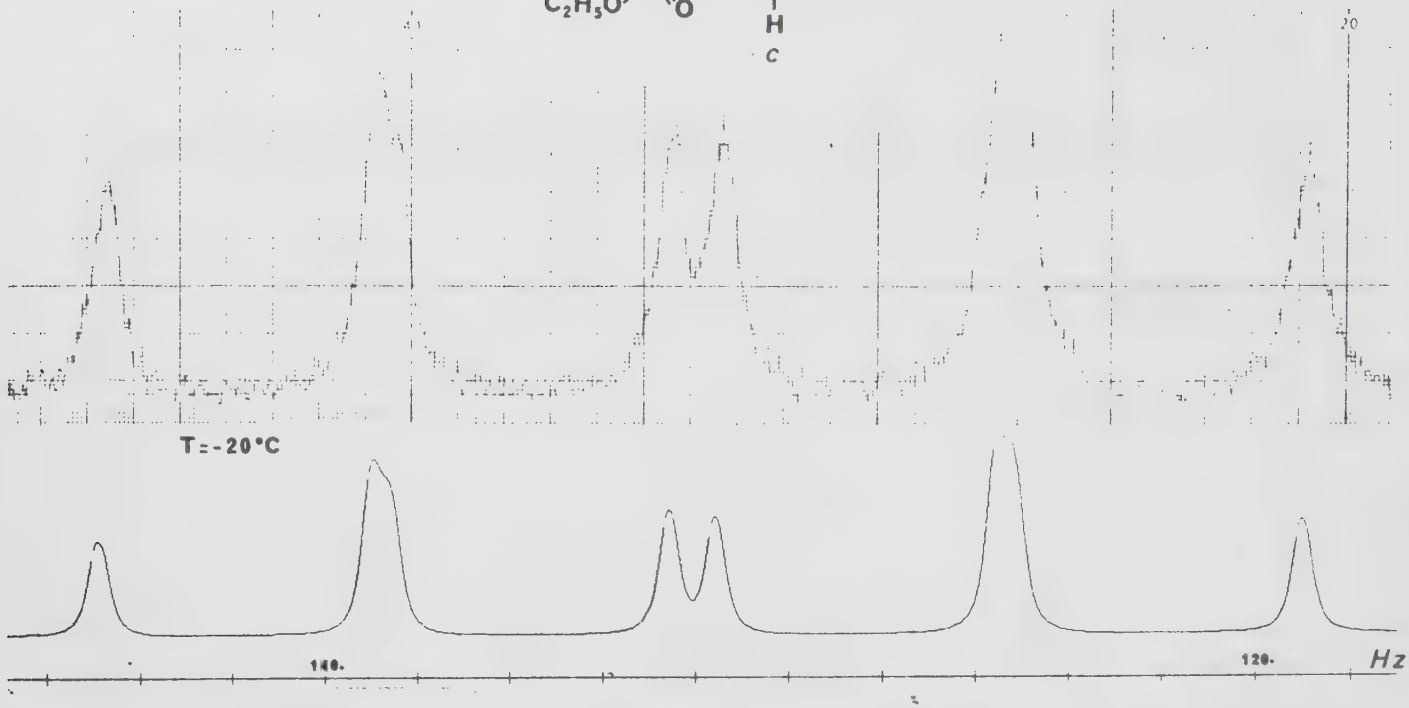

PPM (τ)
PPM (δ)

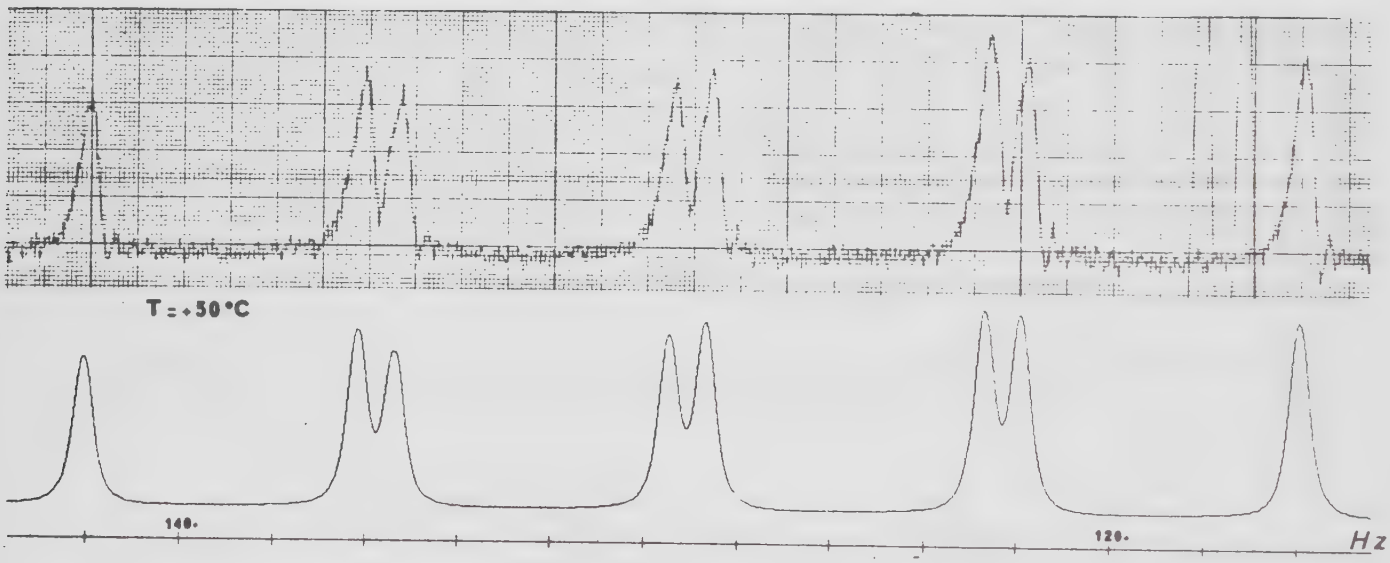

112 Hz = +2,77 ppm de H3PO4

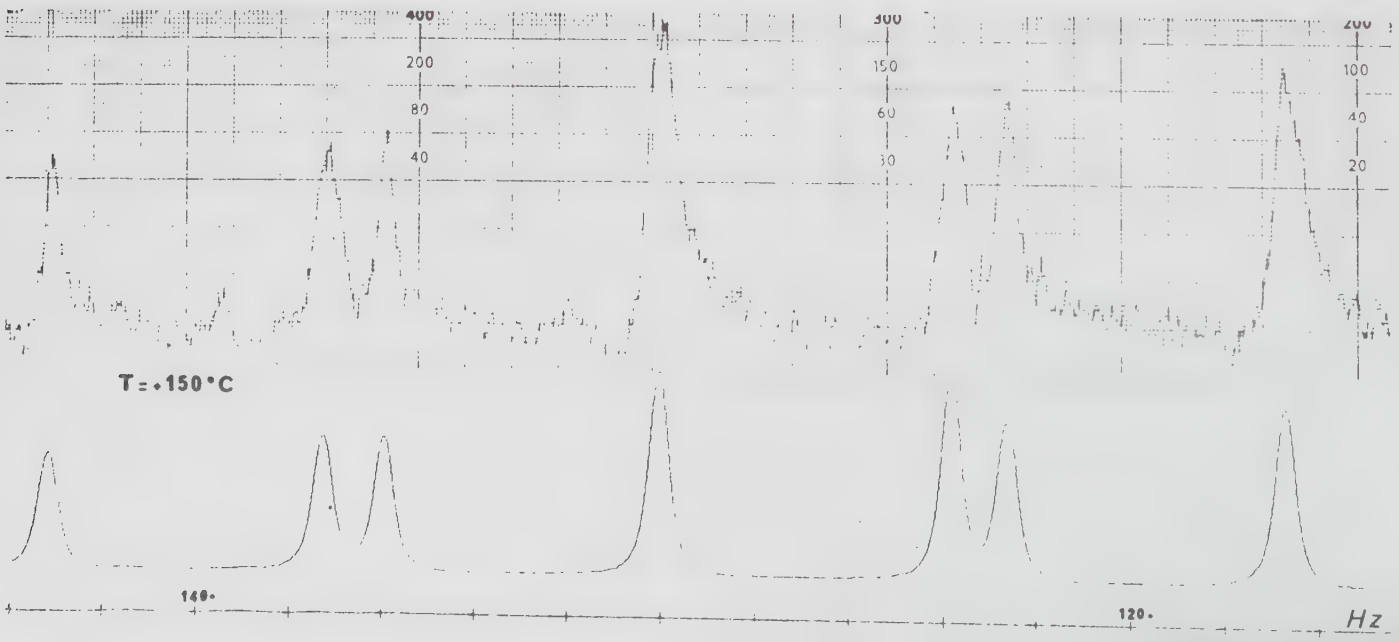

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
CH3O
CH3O
P
O
O
C
H
C
H
CH3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


92 Hz à +2,27 ppm de H3PO4
CH3O
CH3O
P
O
O
C
H
C
H
CH3
a
b
c
d
60
110
160

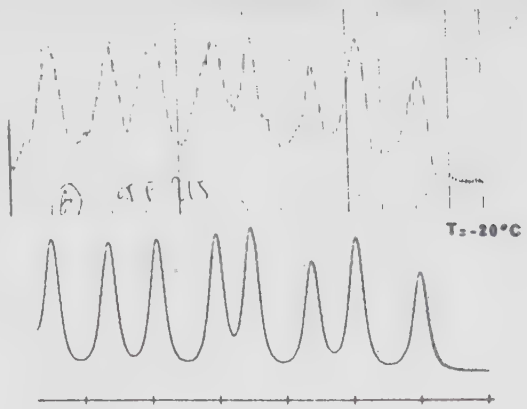

H
A
C_2H_5O
O
C
C_2H_5O
P
O
C
H
B
H
C

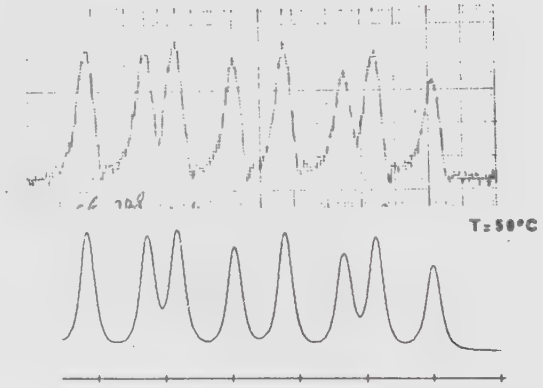

T = -20°C
140.
120.
Hz

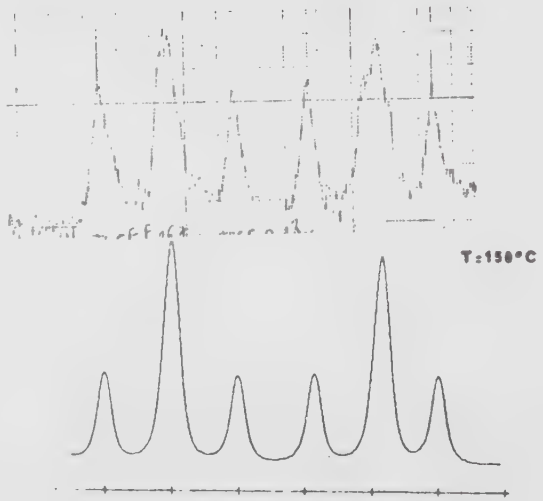

T = +50°C
140.
120.
Hz

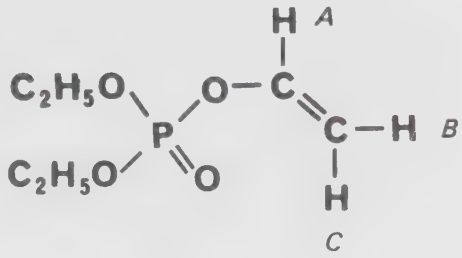

400
200
80
40
300
150
60
30
200
100
40
20
T = +150°C
140.
120.
Hz

B

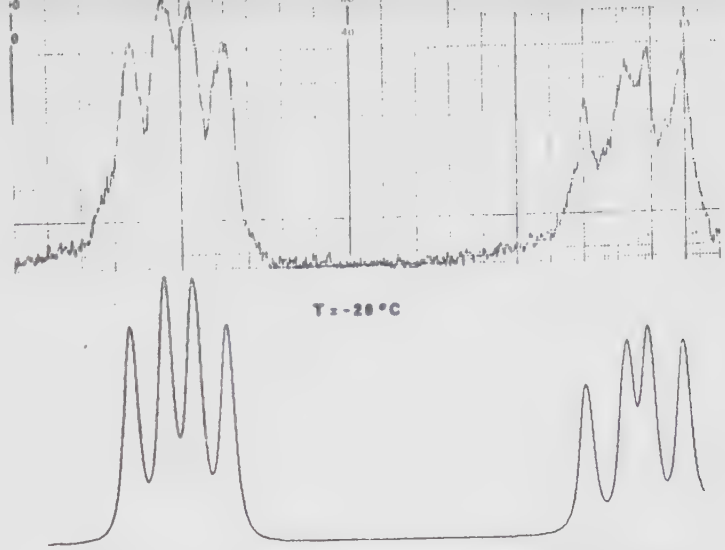


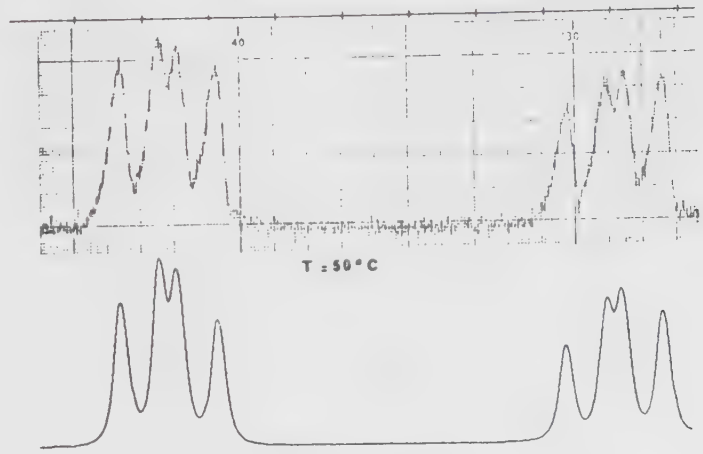


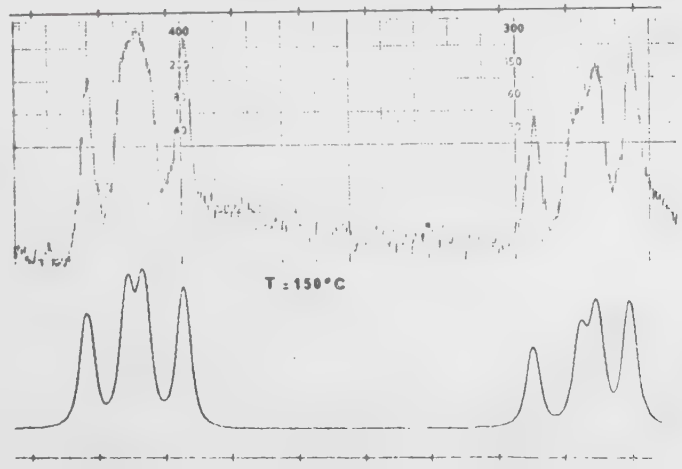




C







C - ANALYSE CONFORMATIONNELLE THEORIQUE

DE PHOSPHATES ENOLIQUES

I - INTRODUCTION

II - GENERALITES

III - PARTIE EXPERIMENTALE

IV - RESULTATS

IV - 1 - Longueurs de liaison

IV - 2 - Exemple de calcul : cas du vinylphosphate diméthylique

IV - 2 - 1 - Définition des angles dièdres

IV - 2 - 2 - Position des méthoxy par rapport au groupement phosphate

IV - 2 - 3 - Position du groupement vinyle par rapport au groupement phosphate

IV - 2 - 4 - Variation des angles de liaison θ

IV - 3 - Etude des composés 2, 3 et 4

IV - 4 - Etude des composés 5 à 9

V - DISCUSSION DES RESULTATS

V - 1 - Angles de liaison

V - 2 - Angles dièdres

VI - CONCLUSION

VII - BIBLIOGRAPHIE

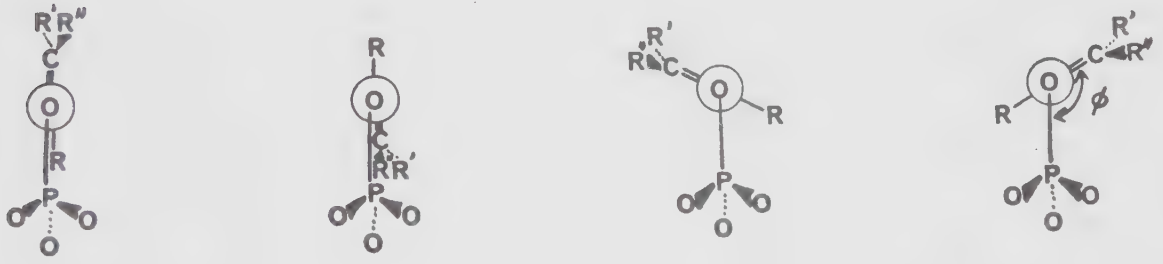
I - INTRODUCTION

La résolution de l'équation de Schrödinger par une méthode variationnelle, peut s'effectuer dans le cadre d'un grand nombre d'approximations plus ou moins grossières allant de celles de Hückel à celles des méthodes "ab initio" (5, 6).

Parmi ces méthodes de calcul, la méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 de POPLE et coll. (7, 8) se révèle être une bonne méthode en ce qui concerne notre problème.

En effet, l'analyse conformationnelle théorique de molécules organiques en utilisant la méthode CNDO/2 a fait l'objet récemment de nombreuses études (1 à 4).

Nous avons montré (ch. B) par résonance magnétique nucléaire du proton, que les phosphates énoliques sont en équilibre entre des conformations planes et gauches. Nous avons donc envisagé d'utiliser cette méthode pour essayer de mettre en évidence des formes gauches (figure 1) où l'angle ϕ est l'angle dièdre formé par les plans définis par les atomes P-O-C et O-C=C.

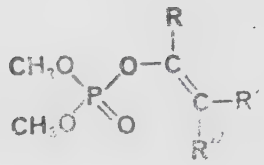


I II III IV

Figure 1 - Conformations possibles dans les phosphates d'énols

Nous avons effectué, dans cette étude, l'analyse conformationnelle théorique de 9 phosphates énoliques diméthyliques (tableau I).

TABLEAU I : Phosphates d'énols étudiés



N°	R	R'	R''
1	H	H	H
2	CH_3	H	H
3	H	H	CH_3
4	H	CH_3	H
5	CH_3	CH_3	H
6	CH_3	H	CH_3
7	H	H	Cl
8	H	Cl	H
9	H	Cl	Cl

II - GENERALITES

L'étude théorique du groupement phosphate et de ses dérivés fait l'objet, actuellement, de nombreuses recherches (25). Cependant, peu de travaux en ce qui concerne l'analyse conformationnelle théorique de ce groupement ont été effectués (24). NEWTON et coll. (20) partant de la structure moléculaire du pinacolphosphate de méthyle et sur la base de résultats cristallographiques antérieurs (15, 16), essaient de justifier leurs conformations en faisant intervenir des interactions $p\pi$ $d\pi$ entre l'atome de phosphore et les atomes d'oxygène. En effet, d'après ces auteurs, compte tenu de la symétrie des orbitales d de l'atome de phosphore, il est nécessaire que, parmi les plans définis par les atomes P-O-C, deux de ces derniers soient perpendiculaires. Malheureusement, la détermination de la structure du tris(para nitrophényl) phosphate ne confirme pas les hypothèses de ces auteurs (17).

BOTHNER-BY et coll., en effectuant l'analyse conformationnelle du tris néopentylphosphate par RMN (26), se heurtent à certaines difficultés pour interpréter les résultats expérimentaux. Ces auteurs envisagent trois minima d'énergie par rotation autour de la liaison P-O (angle dièdre ψ défini par les atomes O=P-O-C, figure 2) et trois minima d'énergie par rotation autour de la liaison O-C (angle dièdre ϕ défini par les atomes P-O-C-C, figure 2), ce qui conduit à 9 possibilités pour chaque fonction ester soit en tout : 9^3 = 729 conformations possibles.

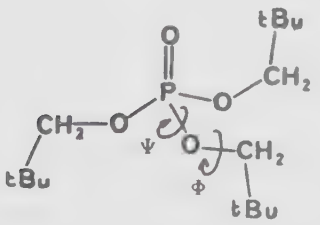


Figure 2

Dans notre cas, si on néglige la rotation des groupements méthyles, on peut envisager 3 x 3 x 4 = 36 ou 3 x 3 x 3 = 27 conformations stables suivant que l'on envisage une barrière de rotation d'ordre 4 ou d'ordre 3 pour l'enchaînement vinylique. Il était hors de question d'envisager une telle étude. Nous nous sommes limités à une analyse très schématique du problème. Nous n'avons pas tenu compte, dans ce travail, des orbitales d. Il a été montré, en effet, à différentes reprises (9), qu'elles n'interviennent que très peu, dans la détermination d'une géométrie, leur rôle étant essentiellement de stabiliser la molécule (25, 28).

Cette étude a été envisagée en vue de déterminer les formes gauches susceptibles d'exister, par la recherche d'une énergie totale minimale de la molécule pour lesdites formes. Pour cela, nous avons fait varier à la fois les angles dièdraux et les angles de liaison.

III - CALCULS

Les coordonnées cartésiennes relatives à chaque conformation choisie, ont été déterminées à l'aide du programme SYMET (28) (*) sur IBM 1130 ou IBM 360/44. Les calculs CNDO/2 ont été effectués à l'aide du programme CNINDO de DOBOSH (29) sans modifications particulières (**) sur IBM 360/44.

IV - RESULTATS

IV - 1 - Longueurs de liaison

Les longueurs de liaison utilisées sont rassemblées dans le tableau II. Ces valeurs sont tirées des calculs effectués par POPLE et GORDON (10) et de déterminations cristallographiques en ce qui concerne le groupement phosphate (11 à 21).

IV - 2 - Exemple de calcul : Composé 1 : vinylphosphate diméthylique

L'énergie totale de la molécule peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{totale} = Gf\ (\theta_1, \theta_2 \ldots, \phi_1, \phi_2 \ldots)$$

où θ_i sont les angles de liaison formés par trois atomes W, X, Y et ϕ_i sont les angles dièdres formés par les quatre atomes W, X, Y, Z ; G est une fonction représentant l'ensemble des autres paramètres (distances interatomiques, etc...).

(*) Nous remercions M. AVIGNON de nous avoir fourni le programme SYMET.

(**) Nous remercions M. RAJZMANN de nous avoir fourni le programme CNINDO et le centre de calcul de Luminy qui nous a permis de réaliser les calculs.
Nous exprimons nos plus vifs remerciements à M.D. BERARDO pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

TABLEAU II - Longueurs de liaison utilisées

Liaison	A°
P = O	1,48
P - O	1,59 dans P-O-CH_3 1,57 dans P-O-C=C
O - C	1,44 dans O-CH_3 1,39 dans O-C=C, Composés 2 à 6 1,40 dans O-C=C, Composés 1, 7, 8, 9
C = C	1,34
C - C	1,47
C - H	1,09 dans CH_3 1,08 dans H-C=C, Composés 2 à 6 1,07 dans H-C=C, Composés 1, 7, 8, 9
C - Cl	1,69

Dans le cas du composé 1 nous avons limité les angles θ susceptibles de varier au nombre de 5, comme le montre la figure 3, les autres angles θ utilisés, sont ceux fournis par la littérature (10).

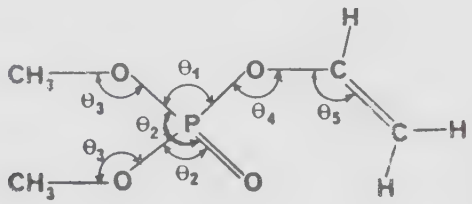


Figure 3 - Angles de liaisons θ susceptibles de varier

Dans le cas des angles dièdres nous avons étudié la variation des 4 angles ω, χ, ψ et φ (figure 4).

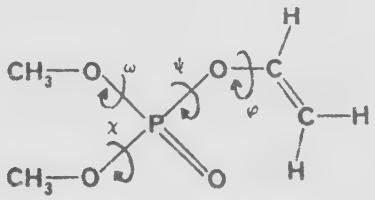


Figure 4 - Angles dièdres ω, χ, ψ et φ

Le problème étant ainsi posé, l'énergie totale sera étudiée en fonction de ces 9 paramètres et la recherche des minima d'énergie, correspondant aux formes gauches, paraît assez délicate. Afin d'obtenir des résultats cohérents, cette étude a été effectuée en trois étapes comportant la détermination :

a) des angles dièdres ω et χ (position des groupements méthoxy)

b) des angles dièdres ψ et φ (position de l'enchaînement énolique par rapport au groupement phosphate)

c) des valeurs optimales pour les angles θ.

Ces hypothèses simplificatrices tendent à montrer que ces trois groupes de paramètres sont indépendants. Nos calculs ont montré que la perturbation d'un groupe de paramètres n'a qu'une très faible influence sur la variation de l'énergie minimale de l'autre groupe.

IV - 2-1 - Définition des angles dièdres

Considérons 4 atomes W, X, Y, Z, l'angle dièdre ω est l'angle dont il faut faire tourner Z pour éclipser l'atome W avec le signe + si, en regardant dans la direction Y ⟶ X, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre.(figure 5).

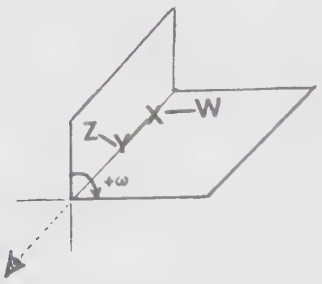


Figure 5

Dans notre discussion, en ce qui concerne les angles dièdres ω, χ et ψ, nous prendrons toujours comme atome de référence l'oxygène du phosphoryle.

IV - 2-2 - Position des groupements méthoxy par rapport au groupement phosphate

Afin d'éviter une gêne stérique due au groupement vinyle, nous avons fixé $\psi = \phi = 180°$, les angles θ sont pris tels que $\theta_1 = \theta_2 = 109° 28'$ et $\theta_3 = \theta_4 = \theta_5 = 120°$.

Les calculs montrent que le minimum d'énergie est obtenu lorsque les deux méthoxy sont antisymétriques par rapport au phosphoryle et tels que $\omega = 0°$ et $\chi = 180°$ (fig. 6).

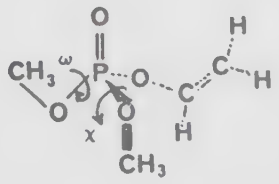


Figure 6 - Position des méthoxy par rapport au phosphoryle ($\omega = 0°$, $\chi = 180°$)

Il est à remarquer que, expérimentalement, des résultats analogues sont obtenus dans le cas de cycles dioxaphospholanes et dioxaphospholes (19, 20, 21). En effet, le groupement méthoxy peut éclipser le phosphoryle ou bien être en trans par rapport à celui-ci.

IV - 2-3 - Position de l'enchaînement énolique par rapport au groupement phosphate

Les angles θ sont fixés comme précédemment, les angles dièdres sont pris tels que $\omega = 0°$ et $\chi = 180°$, l'énergie totale peut s'écrire :

$$E_T = f(\psi, \phi)$$

L'analyse a été conduite de la manière suivante :

a) Premières séries de variations : l'angle dièdre ψ est pris égal à 0° ou 180° et nous faisons varier ϕ de 0° à 360° par tranches de 30° (ou moins, dans le cas des minima). Les courbes $E_{T\ \psi_0} = f(\phi)$ et $E_{T\ \psi_{180}} = g(\phi)$, nous permettent de déterminer la valeur ϕ min. de l'angle ϕ correspondant au minimum d'énergie dans la forme gauche.

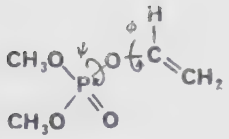
b) Deuxième série de variations : Nous traçons la courbe $E_{T\ \phi\ min} = h(\psi)$ en faisant varier ψ de 0 à 360° par tranches telles que l'on puisse déterminer le minimum d'énergie correspondant à ψ min. avec une précision de $\pm$ 0,5°.

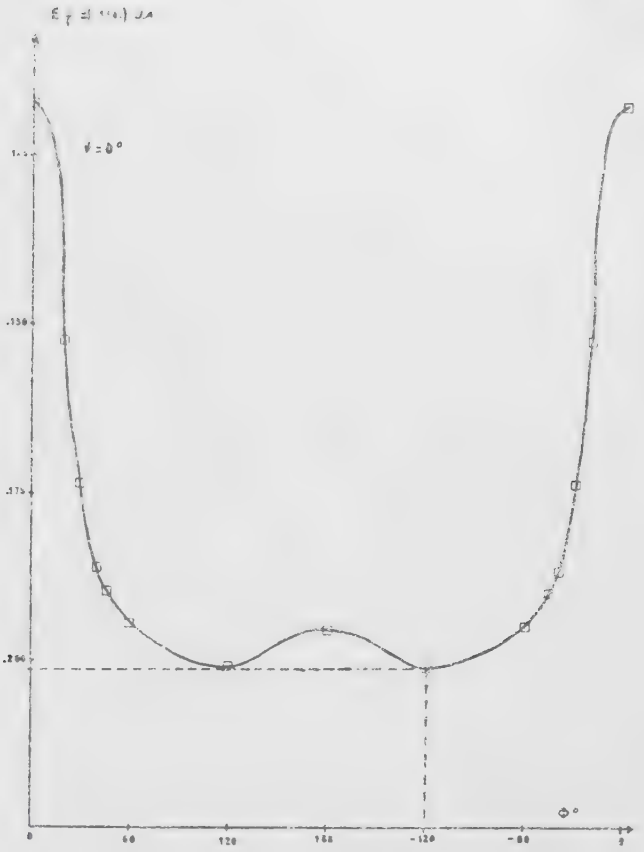
c) Troisième série de variations : l'angle dièdre ψ est pris tel que $\psi = \psi$ min. et on trace la courbe $E_{T\psi min} = k(\phi)$, ce qui nous permet d'obtenir avec plus de précision les valeurs des angles dièdres ϕ et ψ correspondant à la forme gauche. Le tableau III donne un exemple de ces variations de l'énergie totale en fonction des angles dièdres ϕ et ψ. Trois variations de ces angles dièdres sont représentées sur la figure 7.

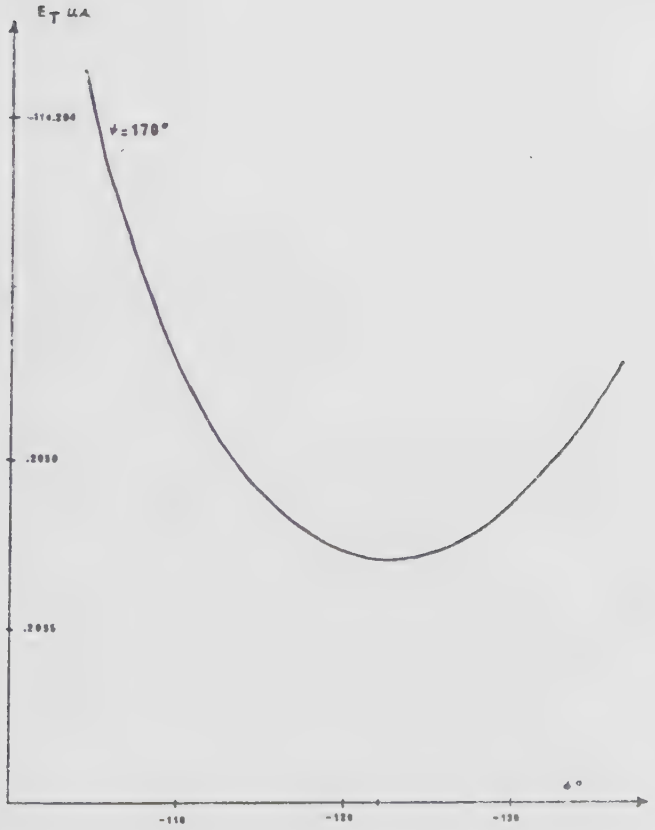
TABLEAU III

Angle dièdre fixe	Angle dièdre correspondant au minimum d'énergie	E_T minimale (u.a.)(*)
$\psi = 180°$	$\phi = -125°$	-114, 20056
$\psi = 0°$	$\phi = -120°$	-114, 20078
$\phi = -120°$	$\psi = 170°$	-114, 20515
$\psi = 170°$	$\phi = -122°$	-114, 20520

(*) 1 u.a. = 627,49 kcal.







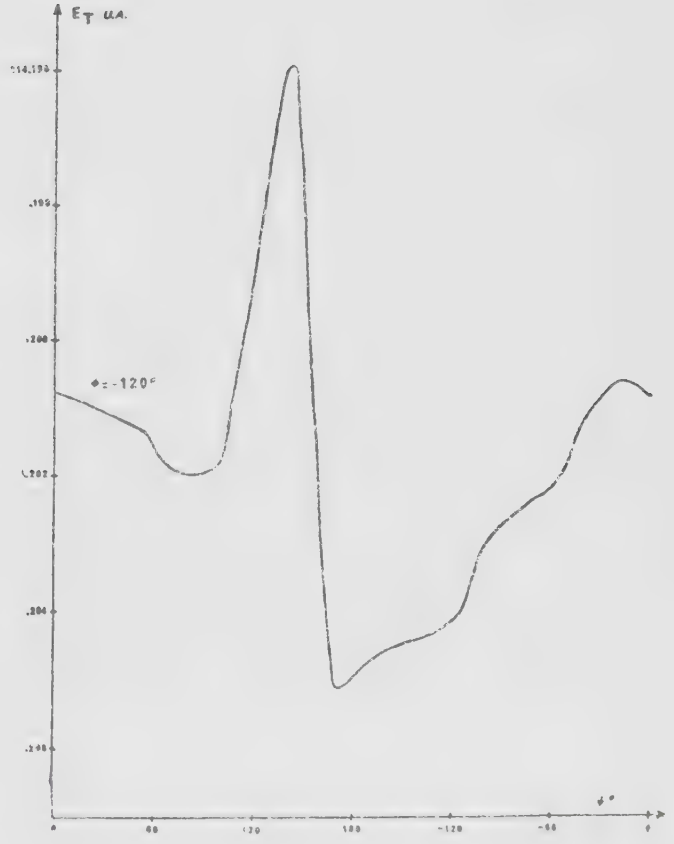


Figure 7

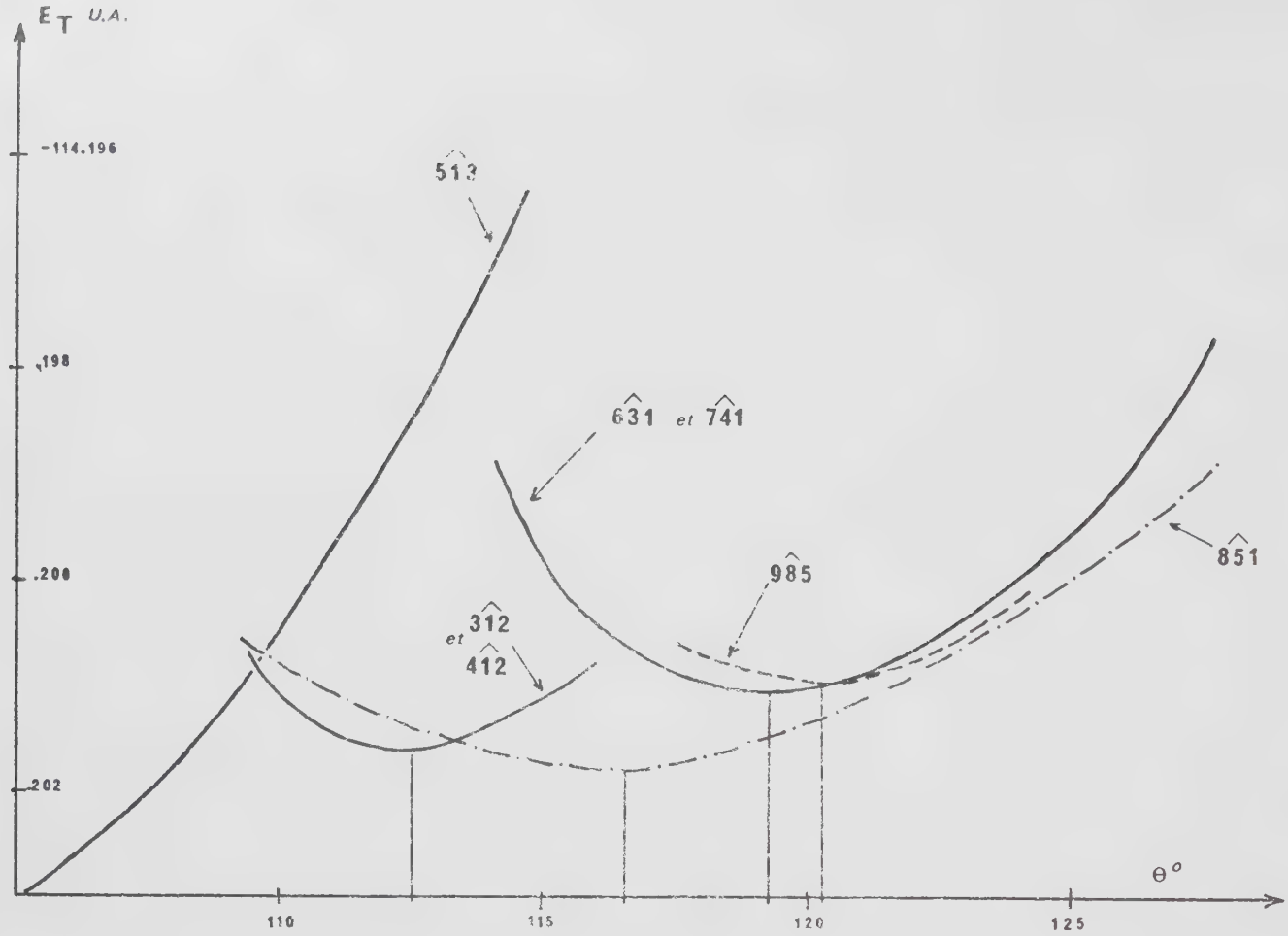
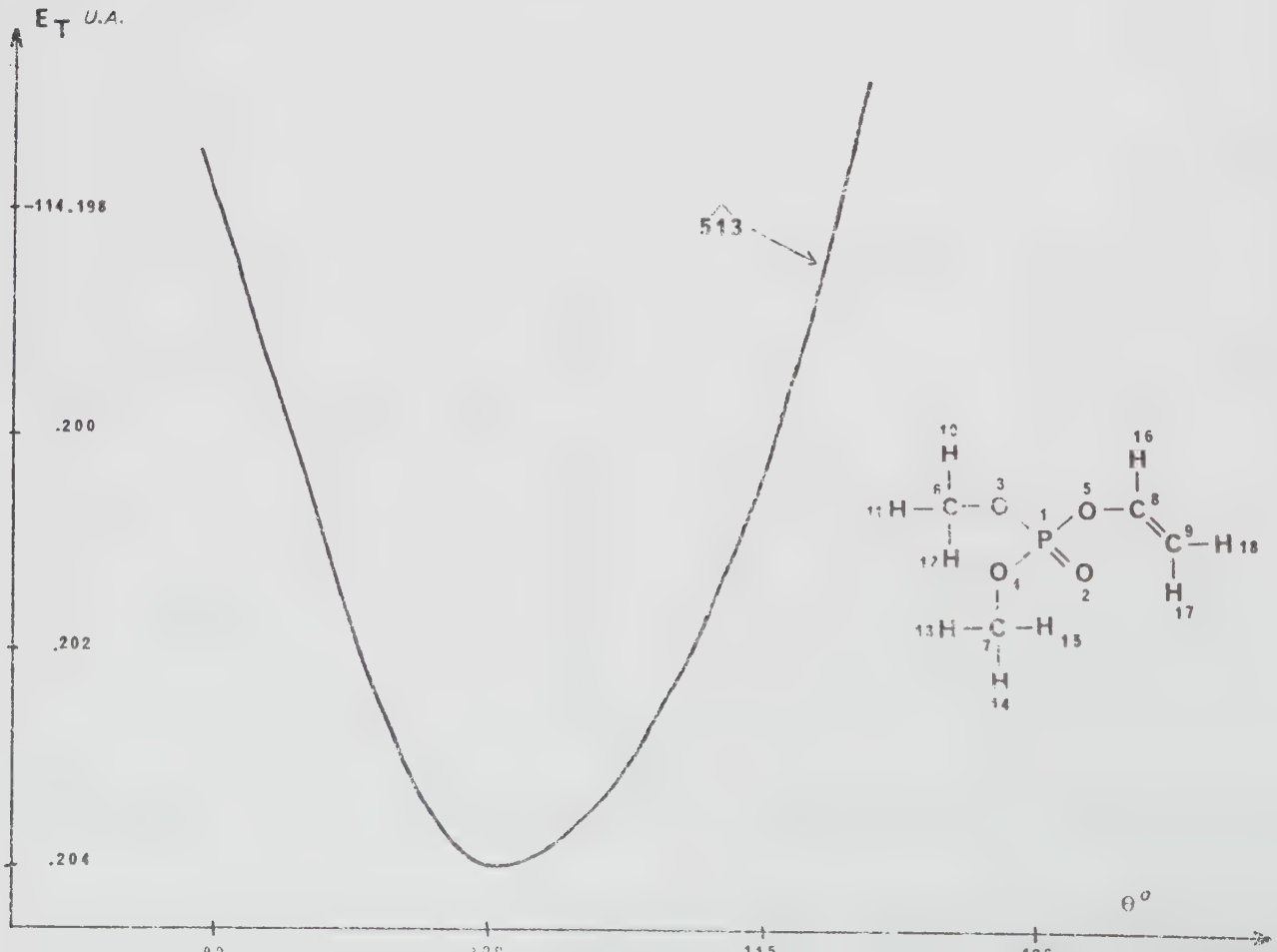

E T U.A.
-114.196
.198
.200
.202
513
631 et 741
985
851
et 312
412
θ°
110
115
120
125

Figure 8


E T U.A.
-114.198
.200
.202
.204
513
θ°
90
100
115
120

IV - 2-4 - Variation des angles de liaison θ

On utilise les valeurs déterminées précédemment en ce qui concerne les angles dièdres. Chaque angle θ a fait l'objet d'une variation (fig. 8). La variation d'énergie totale en fonction de cet angle θ a l'allure d'une parabole. Nous avons constaté que la variation d'un angle θ_1 n'a pas d'influence sur la valeur de l'angle θ_2 à la précision des calculs effectués. Il est possible, en ce qui concerne ces angles, d'obtenir une précision de $\pm$ 0,1°. Chaque variation permet d'obtenir une énergie totale $E_T \sim$ - 114, 207 u.a.

L'énergie totale obtenue en utilisant l'ensemble des paramètres ainsi déterminé, est considérablement diminuée :

$$E_T = - 114, 21240 \text{ u.a.}$$

IV-3 - Etude des composés 2, 3 et 4

En ce qui concerne les composés 2, 3 et 4 nous avons utilisé les valeurs des angles dièdres ω et χ déterminées précédemment.

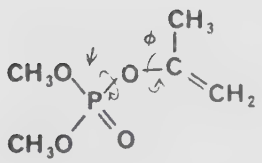
Nous avons regroupé sur les figures 9, 11 et 13 les variations d'énergie totale en fonction des angles dièdres et sur les figures 10, 12 et 14 les variations d'énergie totale pour les angles de liaison en ce qui concerne les composés 2, 3 et 4 respectivement. Pour ces trois composés nous avons calculé également l'angle de liaison θ formé par les trois atomes C-C=C.

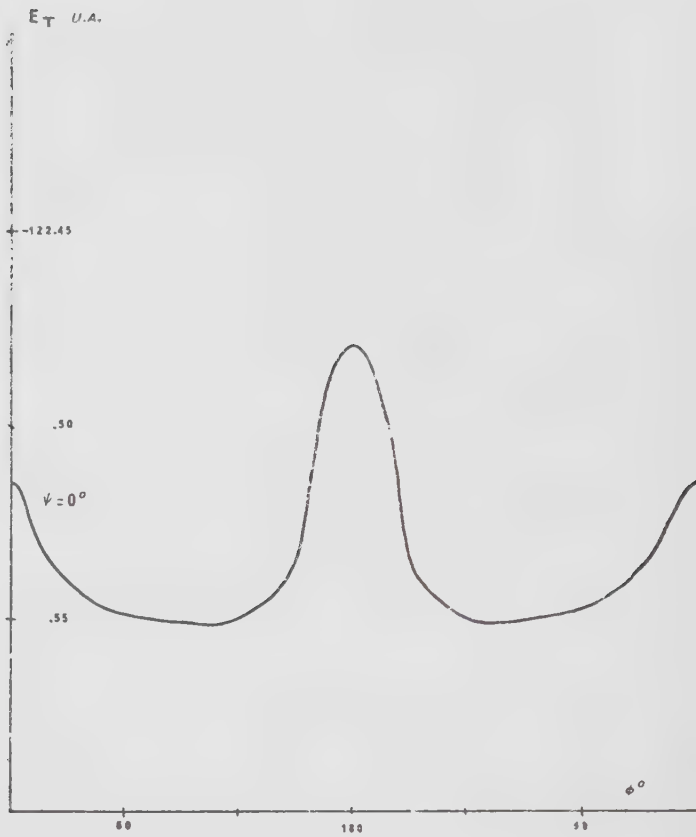
Les valeurs des angles dièdres ψ et φ calculées sont rassemblées dans le tableau V. Les valeurs des angles de liaison sont rassemblées dans le tableau IV.

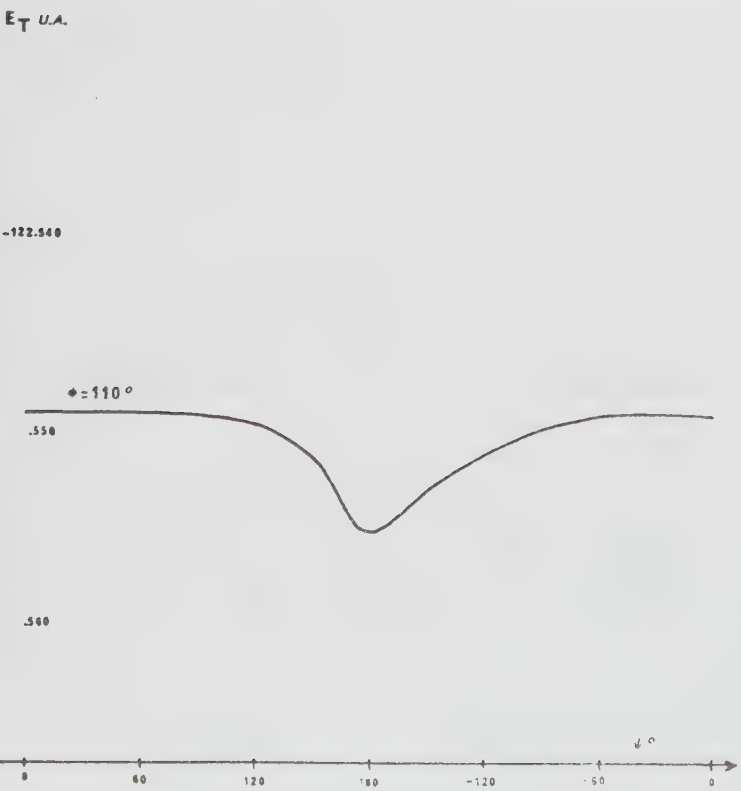
IV - 4 - Etude des composés 5 à 9

Pour ces cinq composés, nous n'avons étudié que la variation des angles dièdres ψ et φ. Les valeurs des angles de liaison utilisées en ce qui concerne ces composés, sont rassemblées dans le tableau VI. Ces valeurs ont été choisies en tenant compte des résultats obtenus avec les composés 1 à 4.

Les variations des angles dièdres ψ et φ sont rassemblées sur les figures 15, 16, 17, 18 et 19 pour les composés 5, 6, 7, 8 et 9 respectivement. Les valeurs des angles dièdres ψ et φ déterminées à partir de ces courbes, sont rassemblées dans le tableau V.


CH3
CH3O
O
C
CH2
P
CH3O
O


E T U.A.
-122.45
.50
ψ = 0°
.55
φ°
60
180


E T U.A.
-122.540
φ = 110°
.550
.560
ψ°
0
60
120
180
-120
-60
0

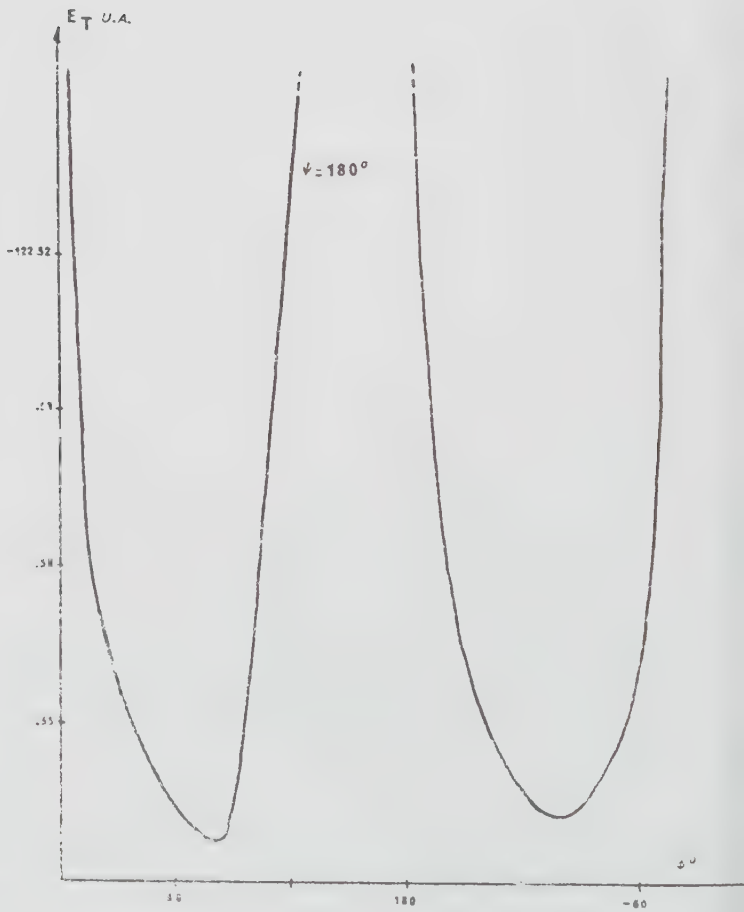

E T U.A.
ψ = 180°
-122.52
.55
60
180
-60

Figure 9

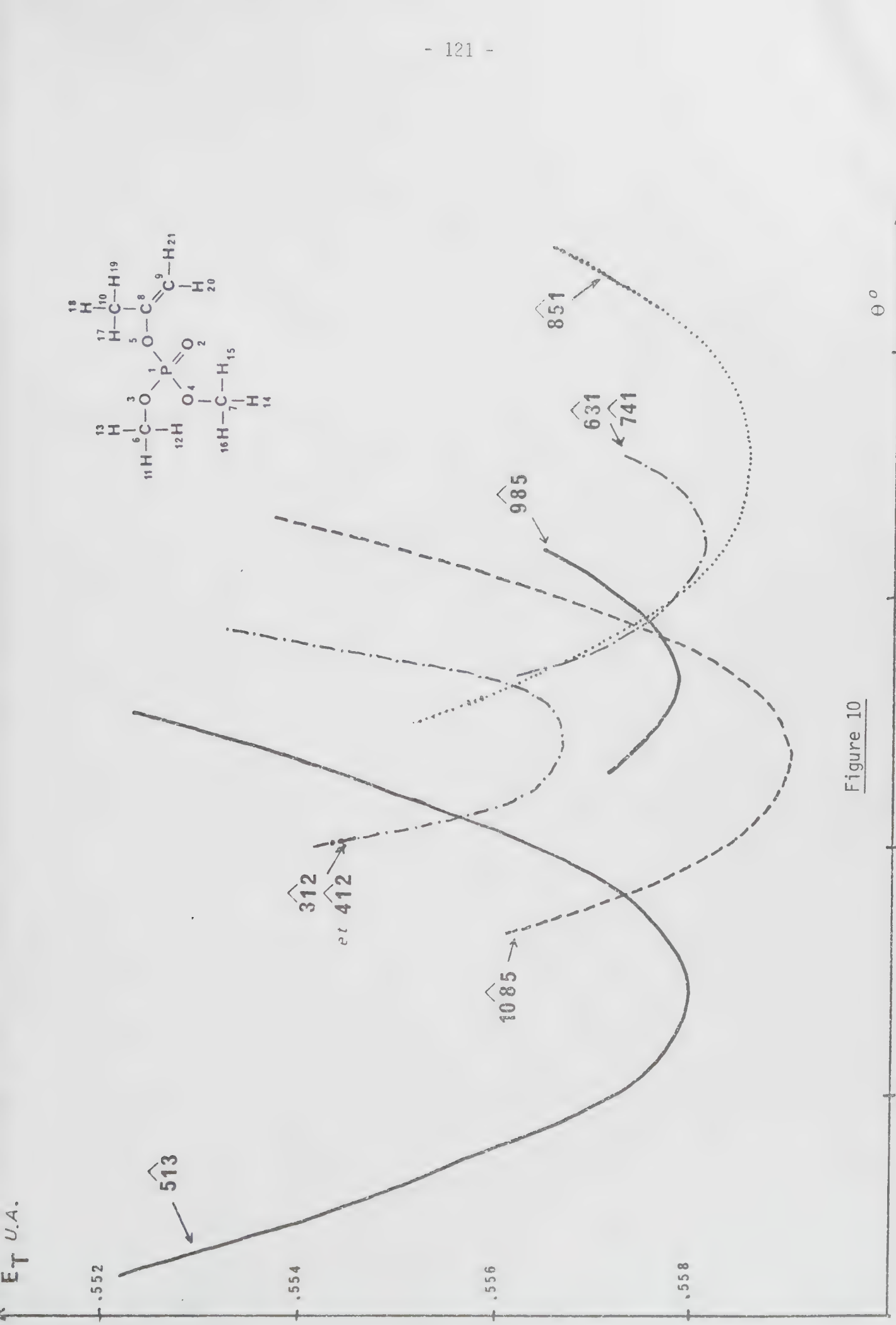

E_T U.A.
.552
.554
.556
.558
100
110
120
130
θ°
513
312
et 412
1085
985
631
741
851

Figure 10

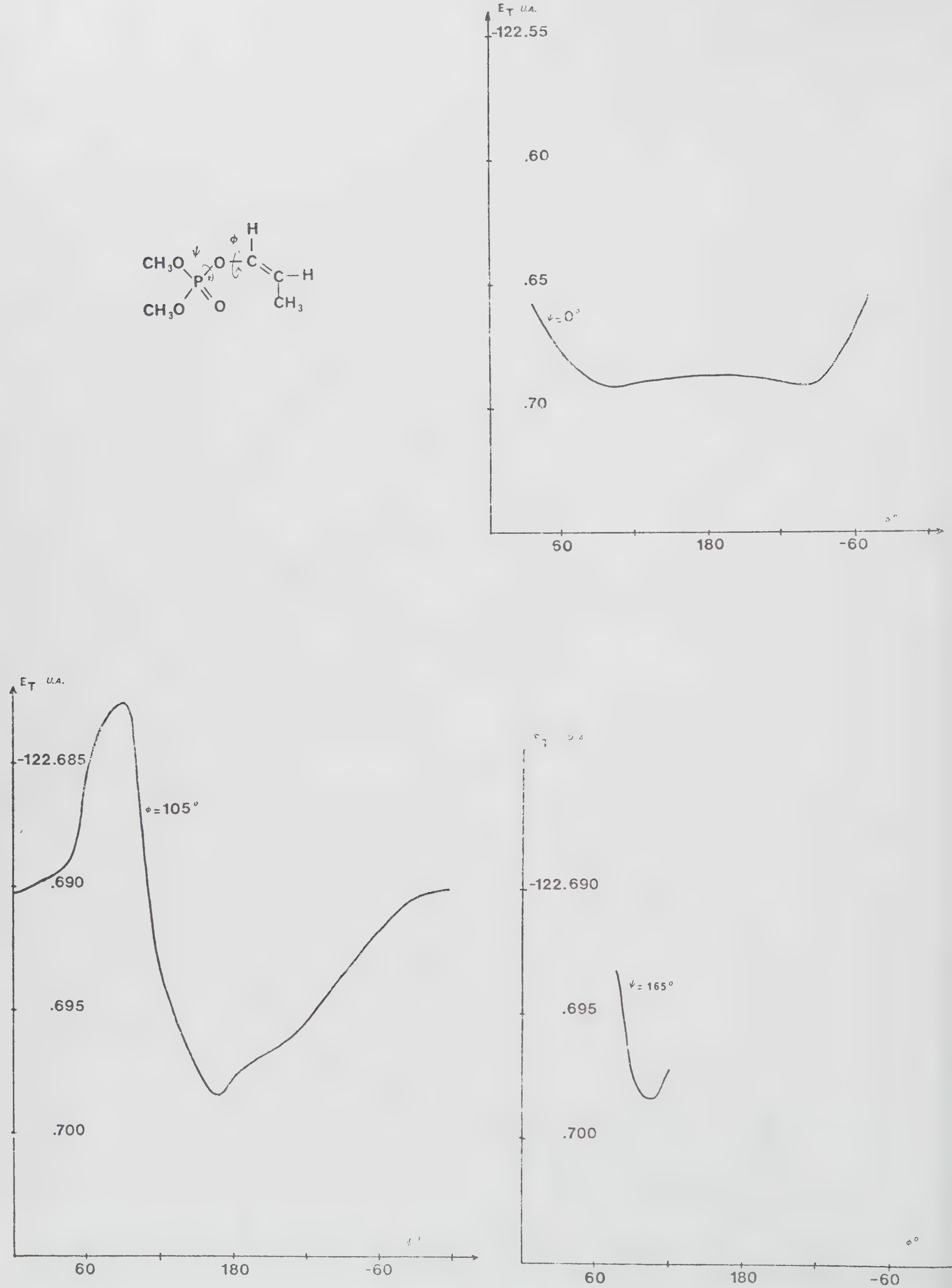

CH3O
CH3O
P
O
O
C
C
H
H
CH3
ψ
φ
ET U.A.
-122.55
.60
.65
.70
ψ=0°
60
180
-60
ET U.A.
-122.685
.690
.695
.700
φ=105°
60
180
-60
-122.690
.695
.700
ψ=165°
φ°
60
180
-60

Figure 14

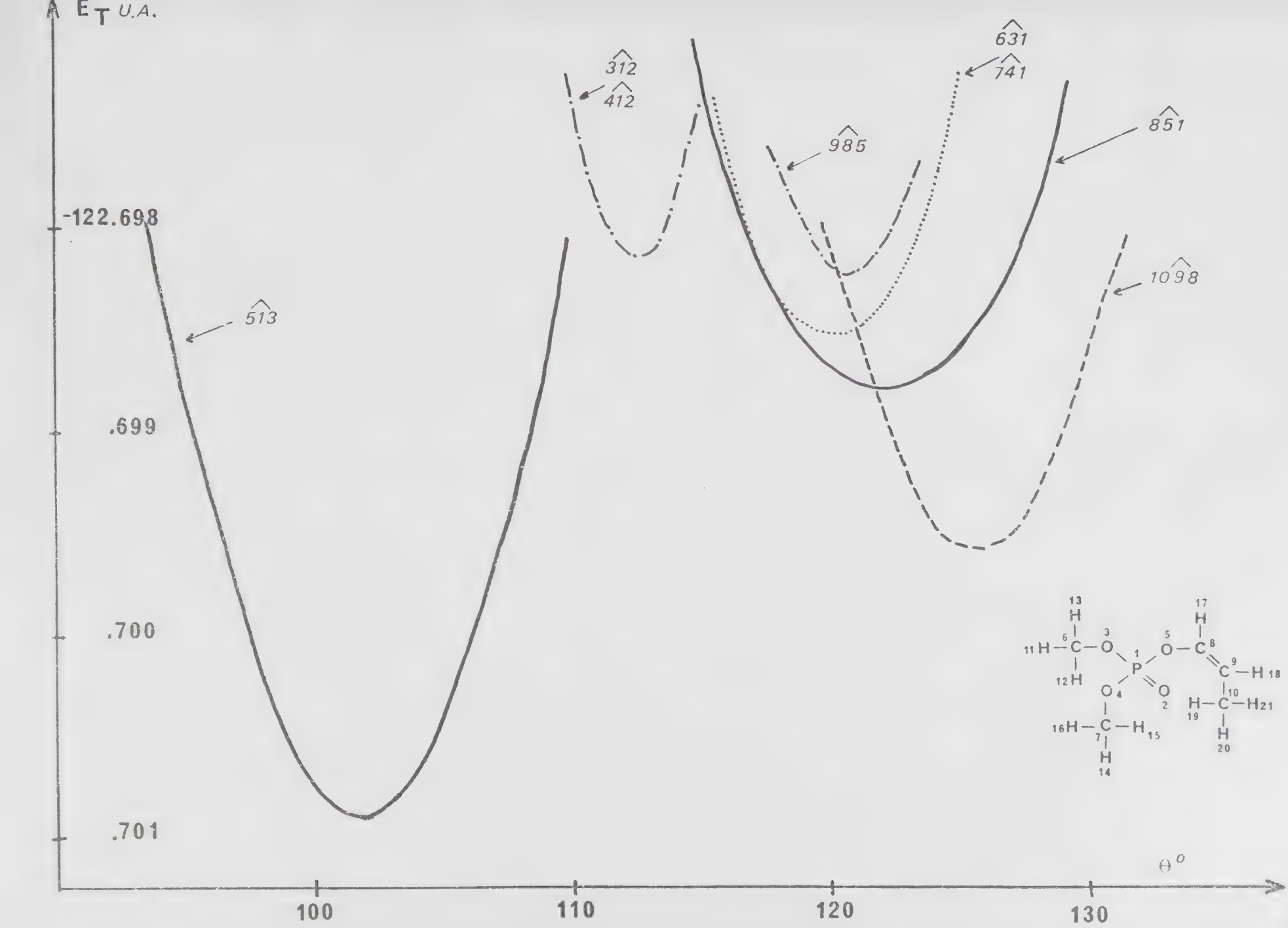
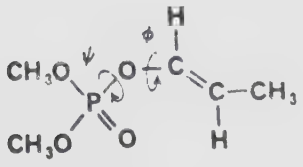
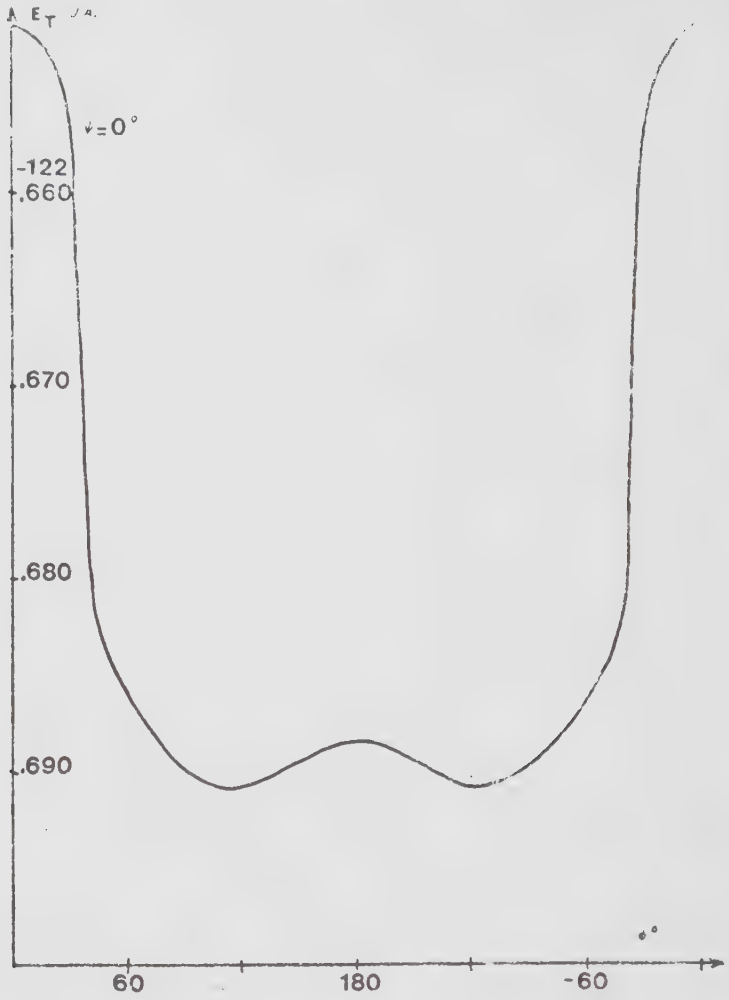
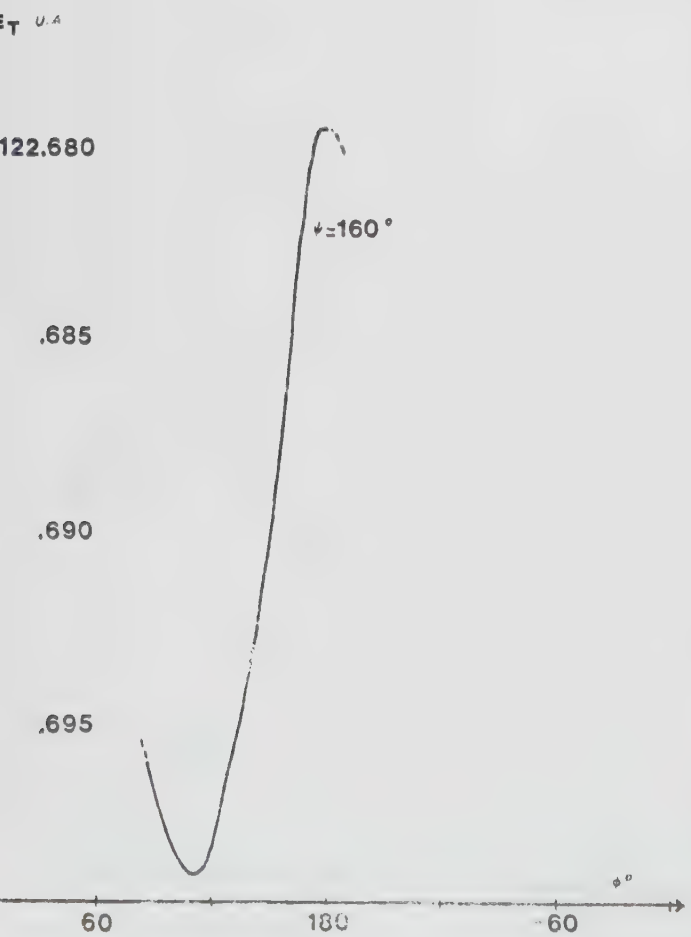

E_T U.A.
-122.698
.699
.700
.701
100
110
120
130
θ°
513
312
412
631
741
985
851
1098

Figure 18.


H
CH3O
O
C
C—CH3
P
CH3O
O
H


E T U.A.
ψ=0°
-122
.660
.670
.680
.690
φ°
60
180
-60


E T U.A.
122.680
ψ=160°
.685
.690
.695
φ°
60
180
-60

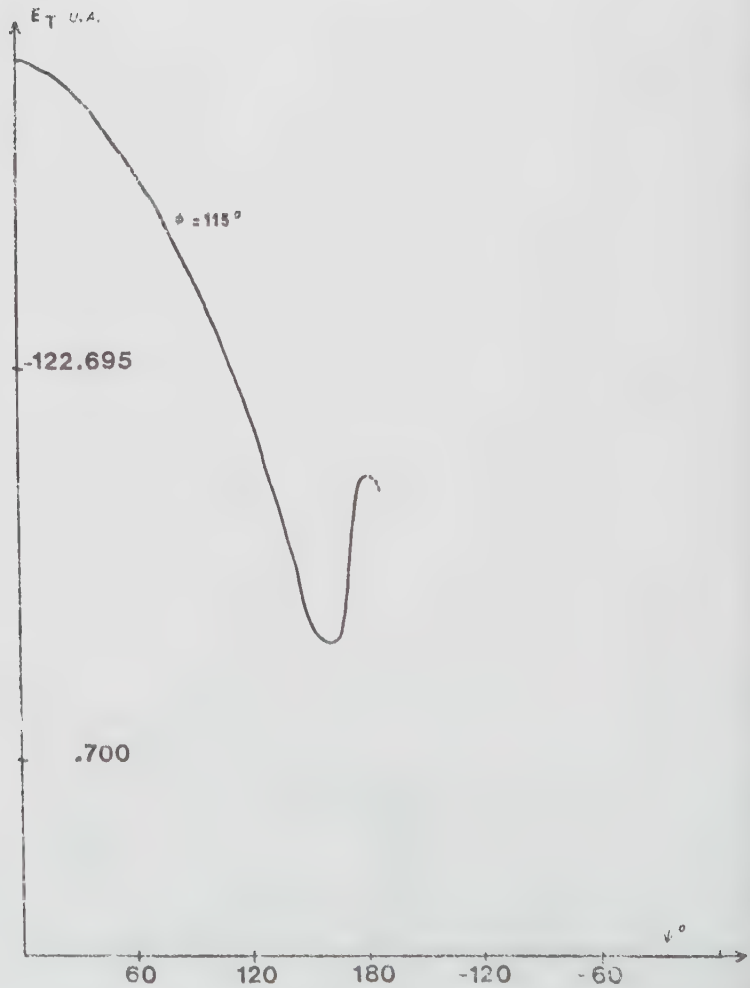

E T U.A.
φ=115°
-122.695
.700
ψ°
60
120
180
-120
-60

Figure 13

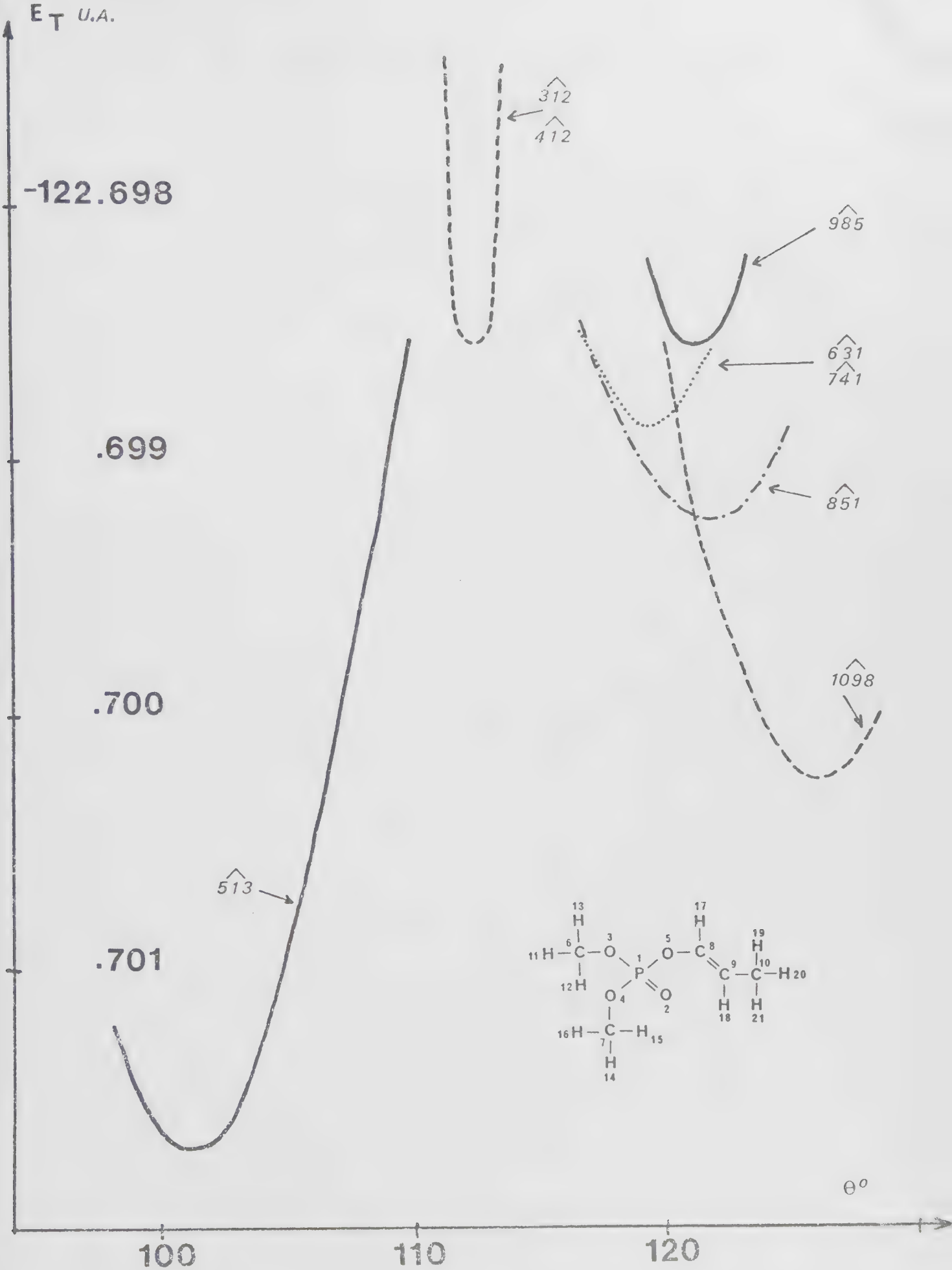

E T U.A.
-122.698
.699
.700
.701
312
412
985
631
741
851
1098
513
θ°
100
110
120

Figure 14

TABLEAU IV - Géométries calculées (sans orbitale d)

Angles de liaison

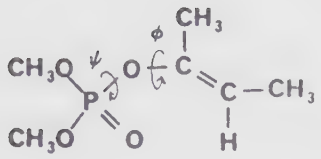
Angle (°)	Phosphates			
	1	2	3	4
$O_5 - P_1 - O_3$	100,0	104,0	101,7	101,2
$O_3 - P_1 = O_2$ $O_4 - P_1 = O_2$	112.5	114,0	112,5	112,4
$C_6 - O_3 - P_1$ $C_7 - O_3 - P_1$	119,25	122,0	120,0	119,4
$C_8 - O_5 - P_1$	116,5	125,5	122,0	121,8
$C_9 = C_8 - O_5$	120,25	116,6	120,5	121,2
$C_{10} - C_8 - O_5$	-	113,5		
$C_{10} - C_9 = C_8$	-		125,5	126,2

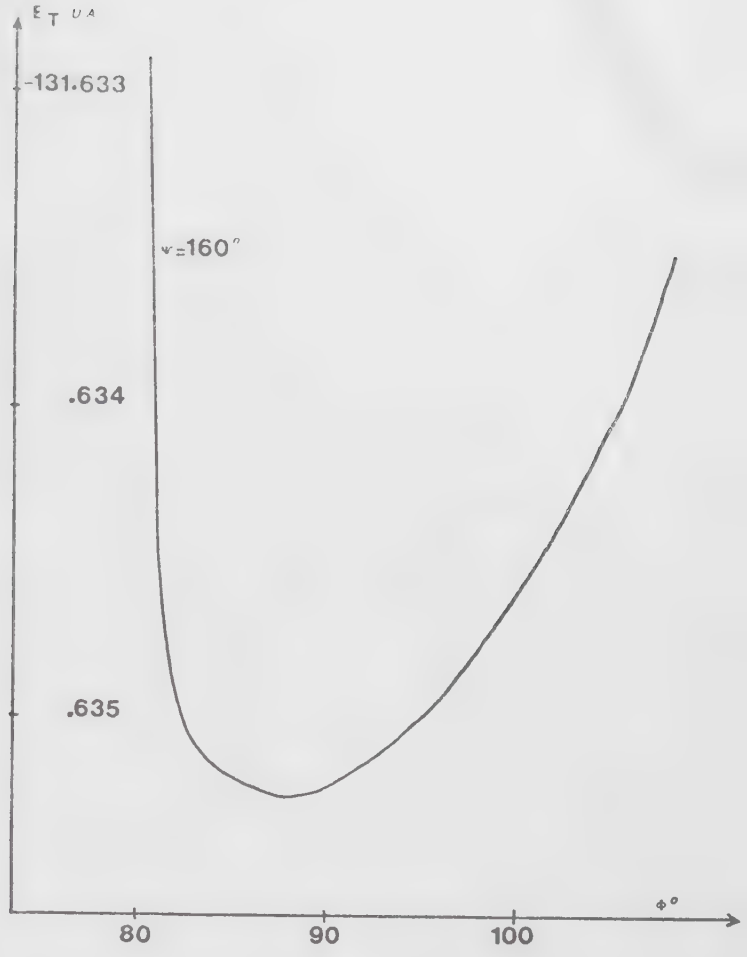
TABLEAU V - Angles dièdres calculés

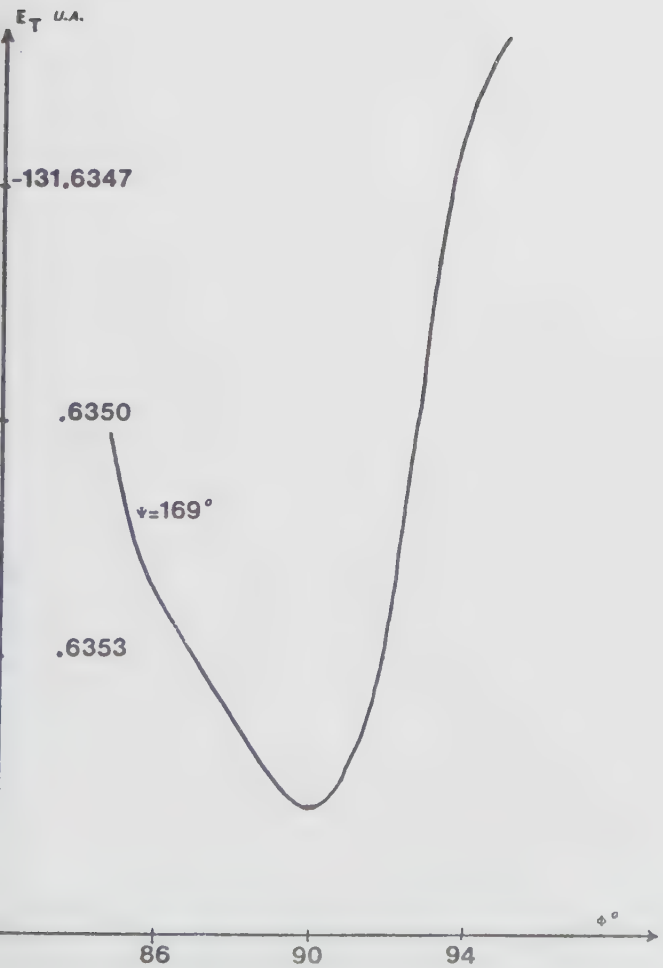
Phosphates	ψ (°)	ϕ (°)
1	170,0	122,0
2	180,0	80,0
3	165,0	105,0
4	160,0	112,0
5	169,0	90,0
6	164,5	87,7
7	167,0	111,0
8	167,5	113,2
9	166,0	109,5

TABLEAU VI - Géométries utilisées (sans orbitale d)

Angle (°)	Phosphates				
	5	6	7	8	9
$O_5 - P_1 - O_3$	104,0	104,0	100,0	100,0	100,0
$O_3 - P_1 = O_2$ $O_4 - P_1 = O_2$	114,0	114,0	112,5	112,5	112,5
$C_6 - O_3 - P_1$ $C_7 - O_4 - P_1$	122,0	122,0	119,25	119,25	119,25
$C_8 - O_5 - P_1$	122,0	122,0	116,5	116,5	116,5
$C_9 = C_8 - O_5$	122,0	122,0	120,25	120,25	120,25
$C_{10} - C_8 - O_5$	114,0	114,0	-	-	-
$C_{11} - C_9 = C_8$	126,0	126,0	-	-	-
$C_8 = C_9 - Cl$	-	-	120	120	120


CH3
CH3O
O
C
C
C—CH3
P
CH3O
O
H


E T U.A.
-131.633
ψ=160°
.634
.635
80
90
100
Φ°


E T U.A.
-131.6347
.6350
ψ=169°
.6353
86
90
94
Φ°

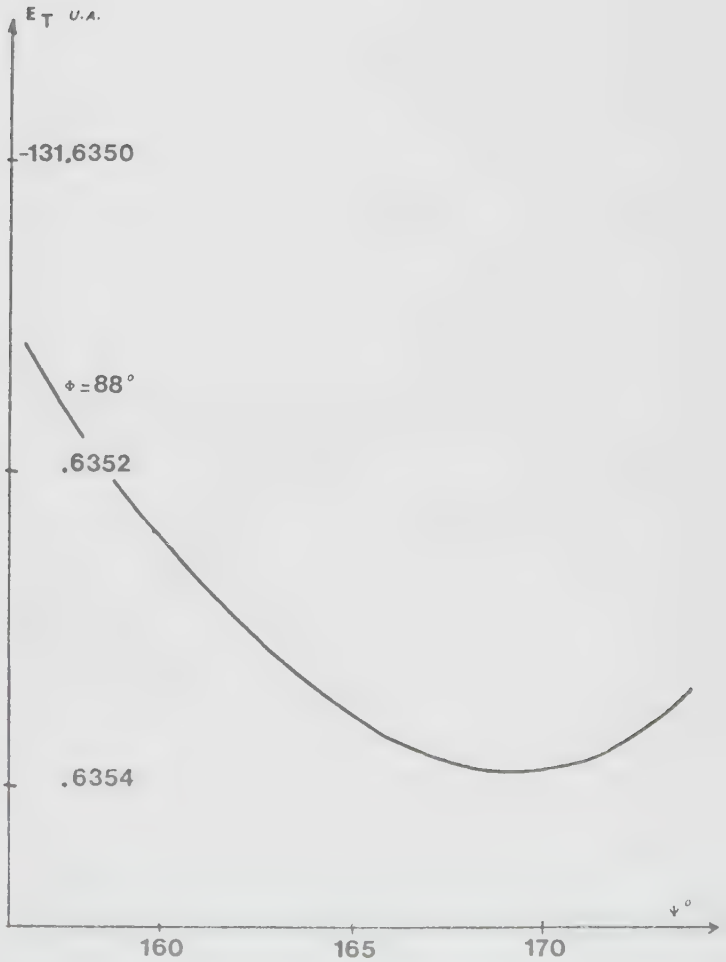
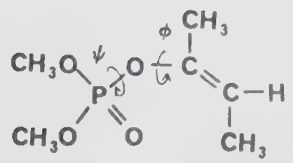
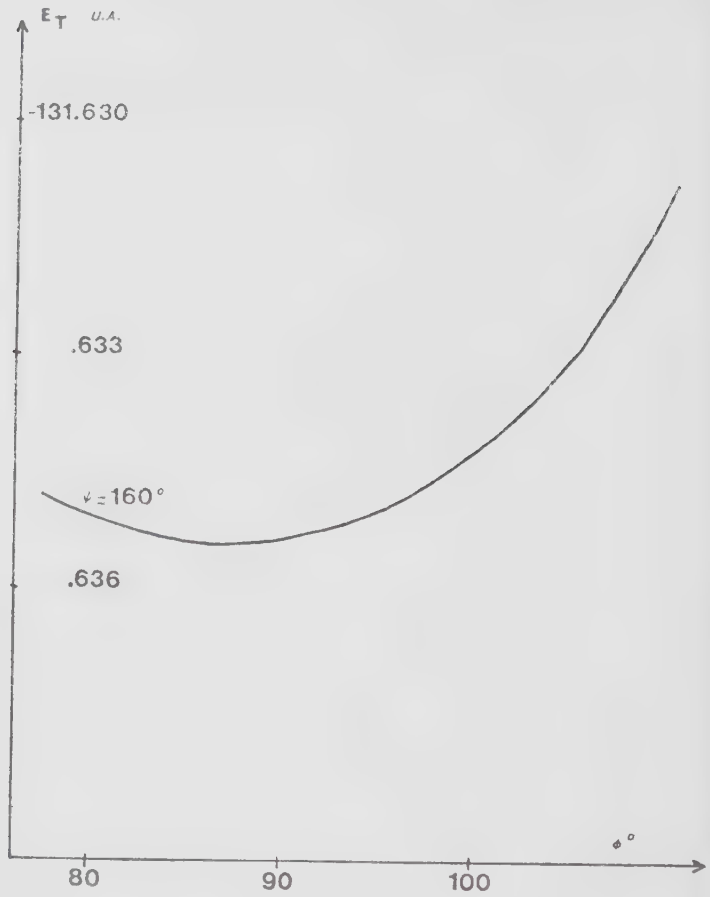
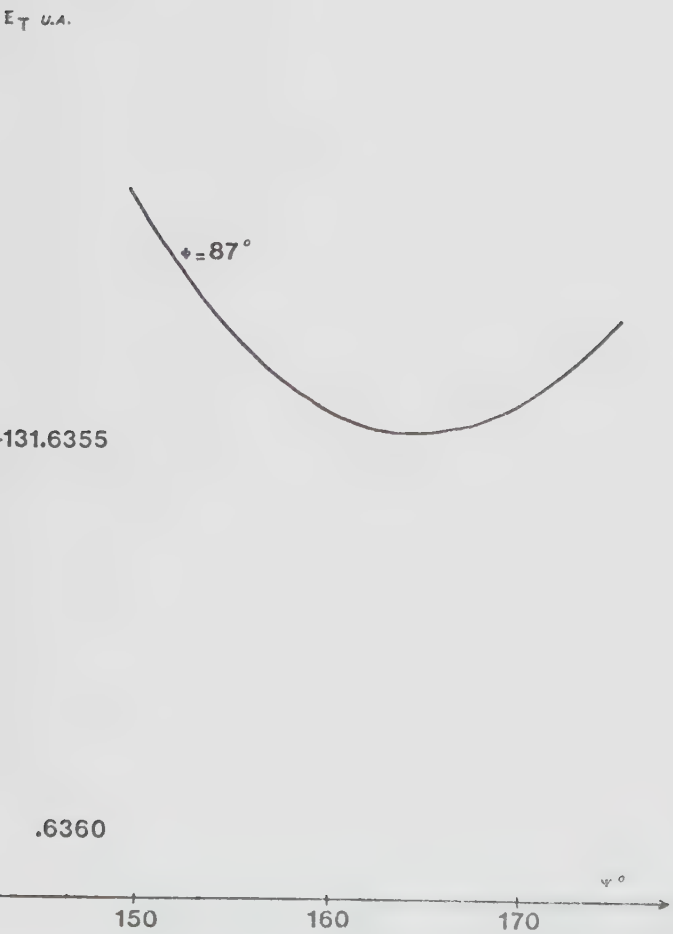

E T U.A.
-131.6350
Φ=88°
.6352
.6354
160
165
170
ψ°

Figure 15


CH3O
CH3O
P
O
O
C
C—H
CH3
CH3
ψ
φ


ET U.A.
-131.630
.633
ψ=160°
.636
80
90
100
φ°


ET U.A.
φ=87°
-131.6355
.6360
150
160
170
ψ°

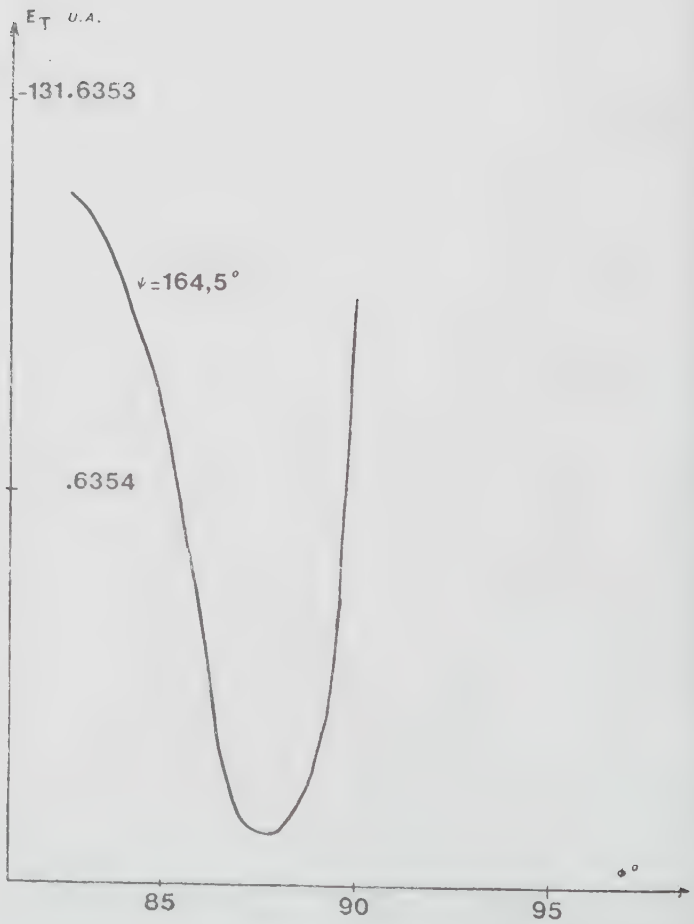
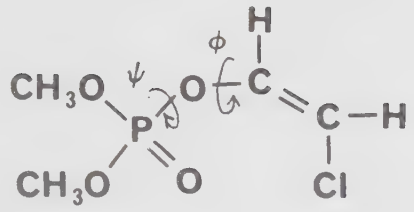

ET U.A.
-131.6353
ψ=164,5°
.6354
85
90
95
φ°

Figure 16



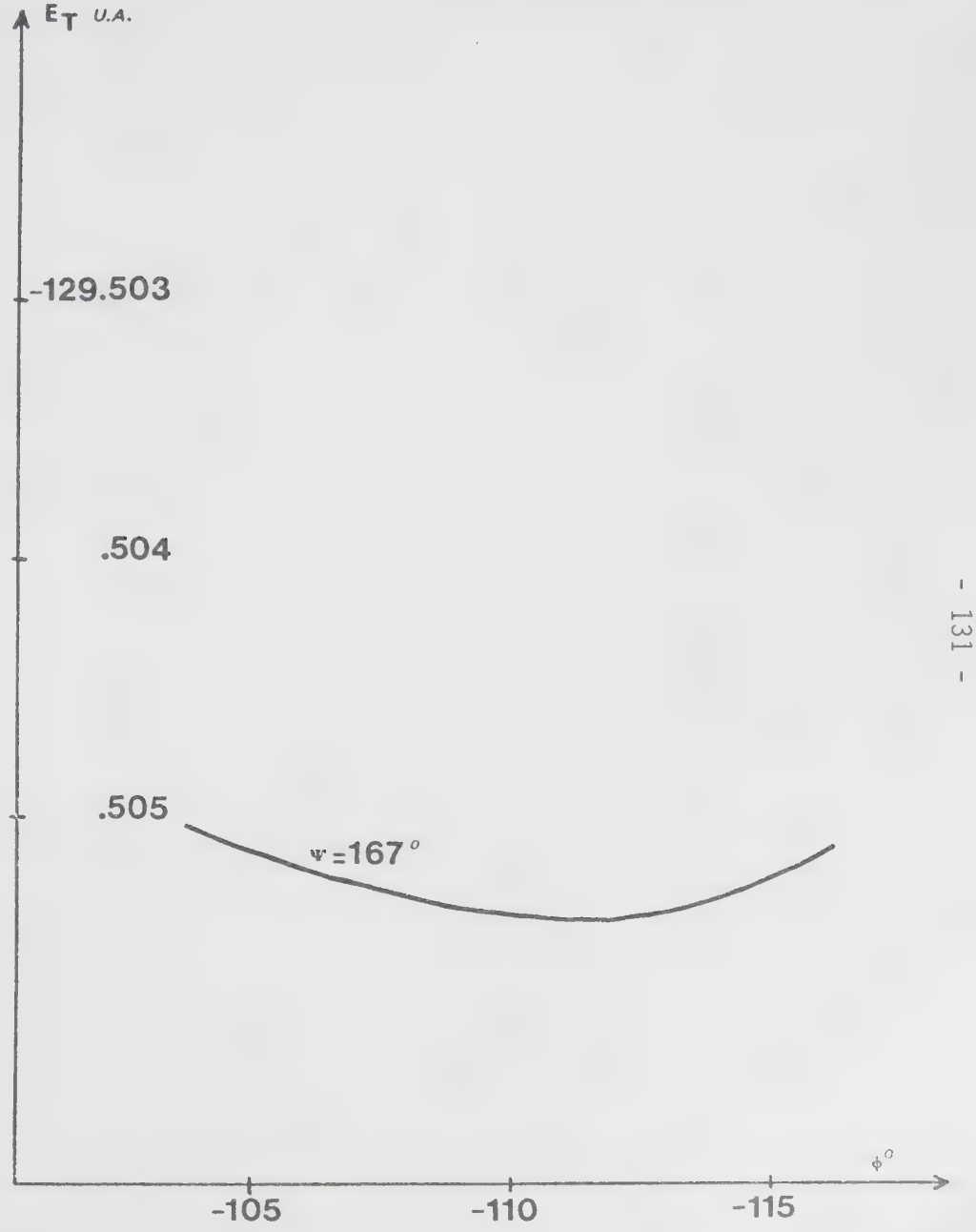
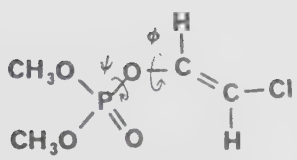
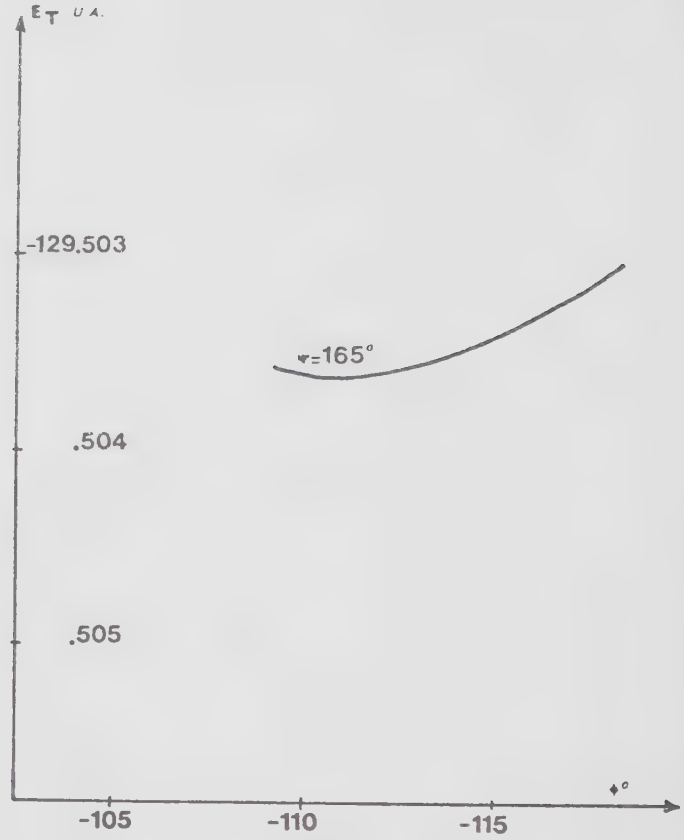
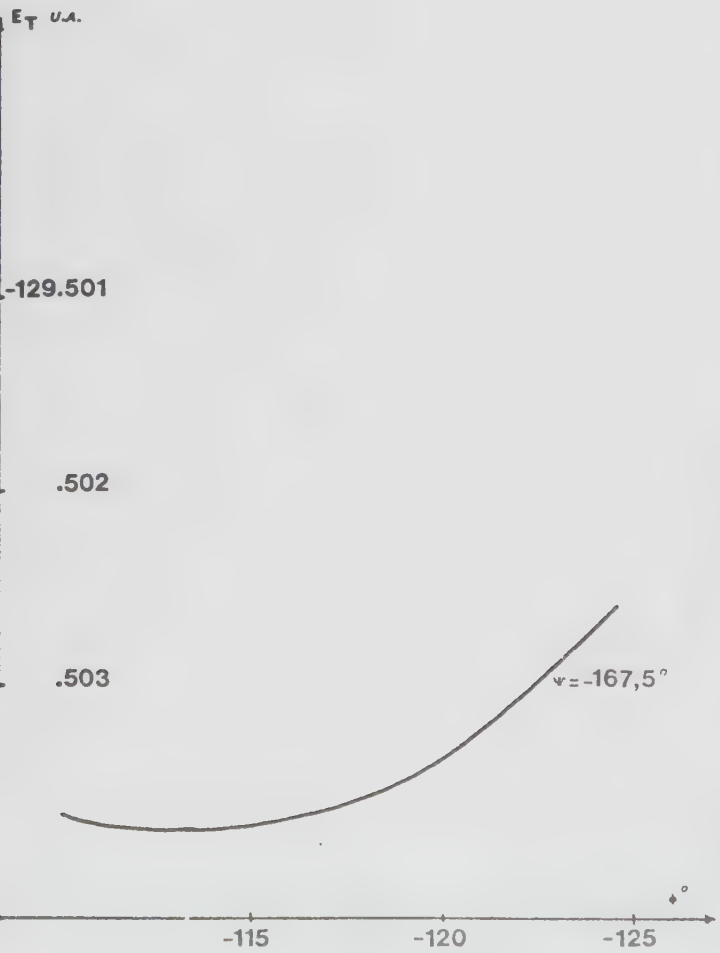


Figure 18


H
φ
CH3O
ψ
O
C
C
Cl
P
CH3O
O
H


ET U.A.
-129.503
ψ=165°
.504
.505
φ°
-105
-110
-115


ET U.A.
-129.501
.502
.503
ψ=-167,5°
φ°
-115
-120
-125

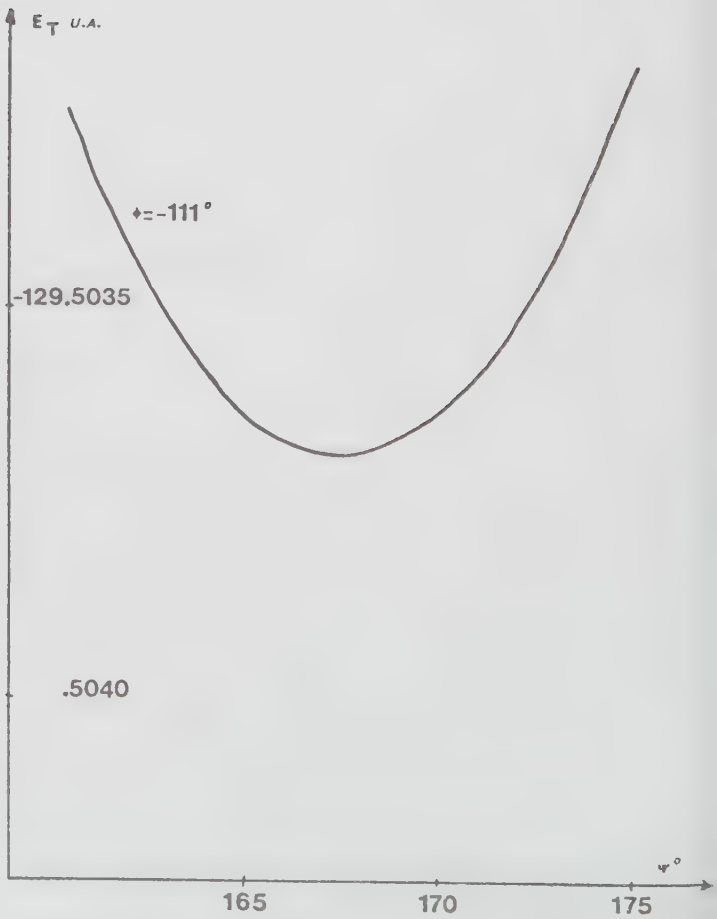
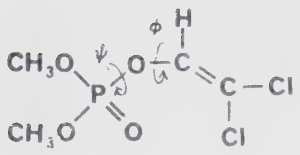
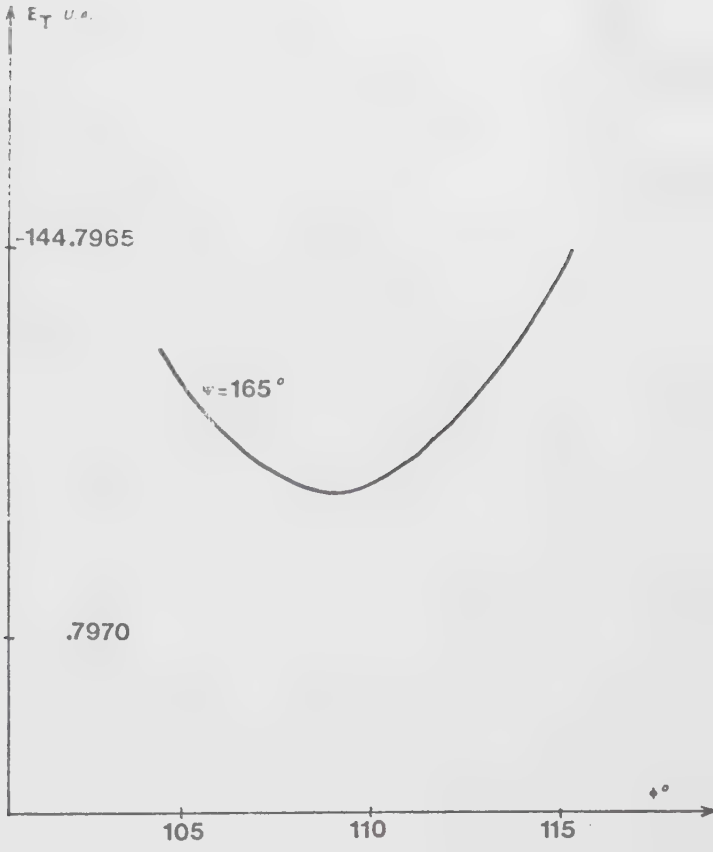
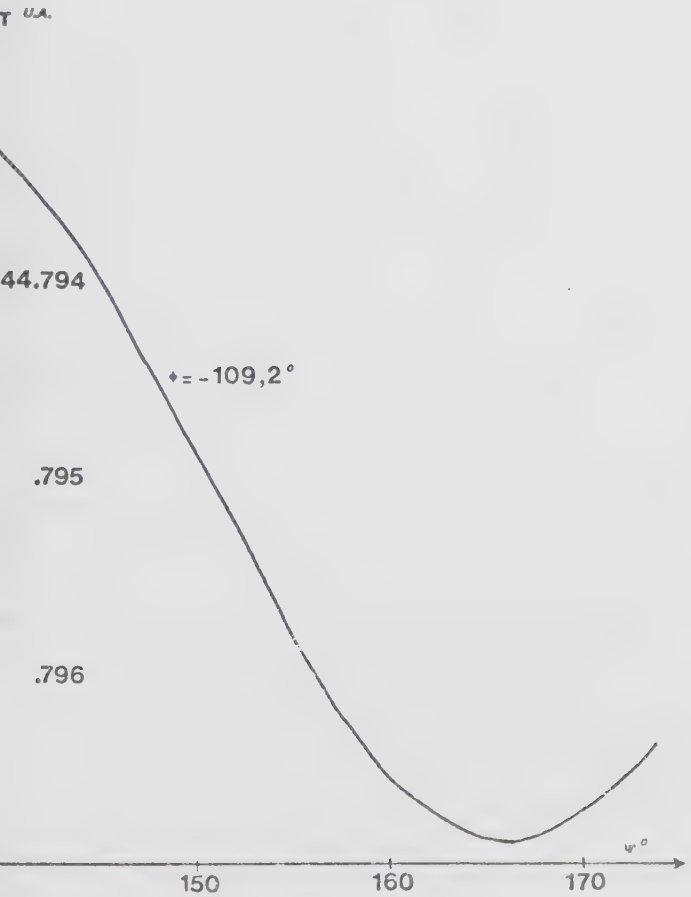

ET U.A.
φ=-111°
-129.5035
.5040
ψ°
165
170
175

Figure 18


CH3O
CH3O
O
P
O
O
C
H
C
C
Cl
Cl
Φ
Ψ


ET U.A.
-144.7965
Ψ=165°
.7970
Φ°
105
110
115


T U.A.
44.794
Φ=-109,2°
.795
.796
Ψ°
150
160
170

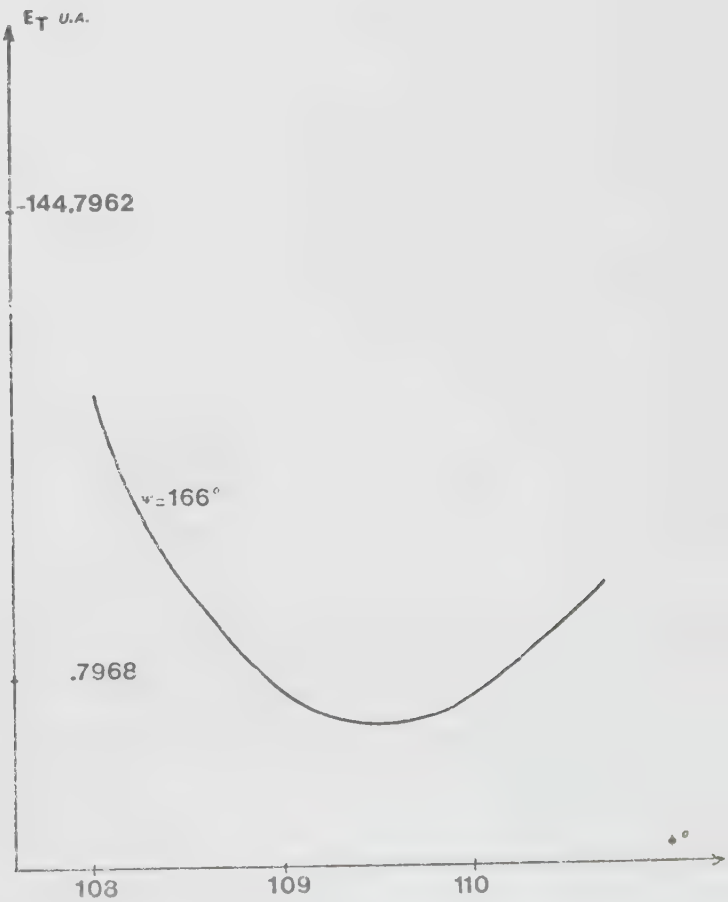

ET U.A.
-144.7962
Ψ=166°
.7968
Φ°
108
109
110

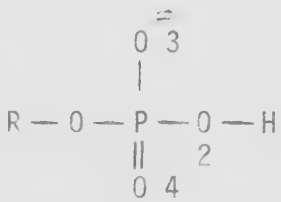
Figure 19

V - DISCUSSION DES RESULTATS

V - 1 - Angles de liaison

a) Autour de l'atome de phosphore

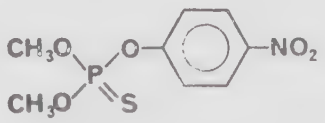
Mis à part les études de l'ion orthophosphate (22, 23), les monophosphates monoanionique de formule générale (12) :



ont fait l'objet récemment d'une analyse détaillée par PUTKEY et SUNDARALINGAM (11). Dans cette étude une analyse des longueurs de liaison et des angles de liaison, permet de déterminer des valeurs moyennes pour cette série. Les valeurs de ces angles de liaison moyens sont rassemblées dans le tableau VII.

Les travaux de IITAKA et coll. sur le phosphate de spermine (13a), le phosphate de spermidine (13b) et le phosphate monohydrate de L-Arginine (13c) d'une part, les travaux de SHEFTER sur l'acide β adénosine, 2'β uridine, 5' phosphorique (14) d'autre part, permettent de compléter l'analyse des phosphates disubstitués. On peut citer également l'étude de DUNITZ sur le dibenzylphosphate (15).

Dans le cas des phosphates triestérifiés, seules les études sur le triphenylphosphate (16) et sur le tris (paranitrophenyl) phosphate (17) ont été effectuées, à notre connaissance. On peut citer une étude récente faite sur le "méthylparathion" (18) qui nous permettra de comparer les angles de liaison formés par les atomes d'oxygènes porteurs des groupements méthyles.



Quelques études ont été effectuées dans le cas de phosphates cycliques de type dioxaphospholane-1,3,2 (19, 20) et dioxaphosphole (21). Nous avons rassemblé dans le tableau VII quelques valeurs expérimentales des angles de liaison autour de l'atome de phosphore.

TABLEAU VII - Comparaison entre les angles de liaison calculés et expérimentaux (°), autour de l'atome de Phosphore

Angles	Expérimentaux (Ref)				Calculés			
Composés	Méthylparathion (a) (18)	Monophosphate monoester (11)	Monophosphate diester (14)	Trisp.Nitro phénylphosphate (17)	1	2	3	4
O=P-OC	117,8	108,5	112	117,2	112,5	114,0	112,5	112,4
O=P-OR_1	111,9 (b)	110,7 (d)	108,1 (f)	111,5	110,0 (h)	106,0 (h)	108,0 (h)	108,5 (h)
O=P-OR_2	116,0 (c)	116,6 (e)	117,7 (g)	117,1	112,5 (i)	114,0 (i)	112,5 (i)	112,4 (i)
CO-P-OR_1	103,6	102,9	102,8	105,4	100,0	104,0	101,7	101,2
CO-P-OR_2	99,8	108,0	104,8	101,1	106,2	104,5	106,2	106,5
R_1O-P-OR_2	106,1	109,4	109,8	102,9	115,0	114	114,5	114,5
P-O-C	120,6	120,6	123,6	123,6	119,25	122,0	120,0	119,4
P-O-R_1	122,5	-		125,7	116,5 (j)	125,5 (j)	122,0 (j)	121,8 (j)

(a) Remplacer P=O par P=S

(b) $R_1 = CH_3$

(c) $R_2 = pNO_2C_6H_4$

(d) $R_1 = H$

(e) $R_2 =$ ⊖

(f) $R_1 = R$

(g) $R_2 =$ ⊖

(h) $R_1 = -\underset{R}{\overset{}{C}}=C\begin{matrix}R'\\ \diagdown\\ \diagup\\ R''\end{matrix}$

(i) $R_2 = CH_3$

(j) angle P-O-R_1 car $P\hat{-}O-C = P\hat{-}O-R_2$

On peut remarquer que les valeurs calculées sans tenir compte des orbitales 3d par la méthode CNDO/2, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. En effet, les angles de liaison O=P-OR sont dans la plupart des cas supérieurs aux angles RO-P-OR. Les atomes d'oxygènes fixés autour de l'atome de phosphore sont dans un état d'hybridation de type sp^2 et ces résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans le cas du méthylparathion (18) ou des monophosphates monoester (11).

b) Angle de liaison C-C=C

L'angle de liaison C-C=C dans le cas du propène est de 124,75° (30). Dans le cas du butène cis, sa valeur est proche de 129,7° (31). Les valeurs que nous avons calculées sont du même ordre de grandeur puisque nous trouvons dans le cas de l'isopropenyl phosphate diméthylique 2, un angle de 129,9° et dans les cas des propenylphosphates diméthyliques Z et E (composés 3 et 4), 125,5° et 126,2° respectivement.

V - 2 - Angles dièdres

a) Angles dièdres ω, χ et ψ

LAKSHMINARAYANAN et coll. (32) ont effectué l'analyse conformationnelle du diméthylphosphate (32c) et de certains acides nucléïques. Les résultats que nous obtenons sont en accord avec ceux obtenus par ces auteurs et avec les résultats d'analyses cristallographiques (19, 20, 21). En effet, les valeurs calculées en ce qui concerne l'angle dièdre ψ sont comprises entre 160° et 180° (tableau V), les valeurs des angles dièdres ω et χ ayant été déterminées dans le cas du composé 1 (ω = 0°, χ = 180°, figure 6).

b) Angle dièdre ϕ

On peut remarquer que lorsque l'on fait varier l'angle dièdre ϕ entre 180 et -180° (rotation de 360°), dans le cas du composé 1 par exemple (fig. 7, ψ = 0°), la courbe est sensiblement symétrique par rapport à la valeur 0°, ceci signifie que la variation d'énergie totale due à la rotation de l'angle ϕ n'est pas perturbée par les deux groupements méthoxy. Effectivement, sur les spectres de RMN du ^1H les deux groupements méthoxy sont absolument identiques. Par contre, la variation d'énergie totale due à la rotation de l'angle dièdre ψ est extrêmement sensible à la position des méthoxy (figure 7).

TABLEAU VIII

Comparaison entre les valeurs calculées (RMN et CNDO/2)

de l'angle dièdre ϕ

Composé	ϕ calculé (°) (RMN du ^1H)		ϕ calculé (CNDO/2) (°)
	$0 \leqslant \phi \leqslant 90$	$90 \leqslant \phi \leqslant 180$	
1	75	120	122,0
4	78,5	113	112,0
7	74,5	122	111,0
8	78,5	113	113,2
9	75	121	109,5

Compte tenu des résultats obtenus par RMN(ch.B),la forme la plus stable devrait être une forme plane, or le minimum d'énergie est obtenu dans le cas d'une forme gauche. Cette légère différence peut s'expliquer d'une part parce que la longueur de la liaison P=O que nous avons utilisée est supérieure aux valeurs expérimentales obtenues récemment par cristallographie (11 à 17). en effet, nous avons utilisé une longueur de liaison P=O de 1,48A° alors que dans le cas des phosphates triestérifiés, cette longueur est de l'ordre de 1,44A°. D'autre part, la variation d'énergie en fonction de l'angle dièdre ϕ a été effectuée avant d'avoir optimisé les valeurs des angles de liaison θ. Dans le cas de l'acétate de vinyle (33), nous avons mis en évidence à la fois la forme plane la plus stable et les formes gauches.

On peut remarquer toutefois, un bon accord entre les valeurs des angles dièdres calculés et les valeurs de ces angles déterminés expérimentalement par résonance magnétique nucléaire (si l'on suppose que ϕ est supérieur à 90°)(ch.B), comme le montre le tableau VIII, dans le cas des composés 1, 4, 7, 8 et 9.

Si le fait de passer de la forme plane la plus stable à la forme gauche nécessite une faible variation d'énergie dans le cas des composés non substitués sur le carbone 1, (cas des composés 1, 3, 4, 7, 8 et 9) on peut remarquer, lorsque l'on remplace l'atome d'hydrogène du carbone 8 par un méthyle (cas des composés 2, 5 et 6), que les seules formes gauches sont stables et que le passage à des formes planes nécessite des variations d'énergie importantes (fig. 9). Effectivement, par R.M.N. du proton, nous avons constaté dans le cas des phosphates énoliques substitués sur le carbone 1, que les formes stables devaient être des formes gauches.

VI - CONCLUSION

L'analyse conformationnelle théorique d'une série de phosphates énoliques, nous a permis de mettre en évidence l'existence de formes gauches stables. Cette analyse semble montrer que l'angle dièdre définissant ces formes gauches, est supérieur à 90° alors que l'analyse par résonance magnétique nucléaire ne permet pas de savoir si cet angle est supérieur ou non à cette valeur. L'étude de la variation de l'énergie totale en fonction des angles de liaison en ne tenant pas compte des orbitales d, permet d'obtenir des valeurs pour ces angles comparables aux valeurs déterminées par cristallographie. La méthode CNDO/2 s'est révélée satisfaisante pour étudier les géométries de nos molécules.

VII - BIBLIOGRAPHIE

(1) S. LJUNGGREN et G. WETTERMARK, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1970, 19, 326.

(2)a M. PELISSIER, A. SERAFINI, J. DEVANNEAUX, J.F. LABARRE et J.F. TOCANNE, Tetrahedron, 1971, 27, 3271.

b M. PELISSIER, C. LEIBOVICI et J.F. LABARRE, Tetrahedron Letters, 1971, 40, 3759.

c G. ROBINET, F. CRASNIER, J.F. LABARRE et C. LEIBOVICI, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1972, 25, 259.

(3)a J.F. OLSEN et S. KANG, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1970, 17, 329.

b E.W. RONISH et S. KRIMM, J. Chem. Phys., 1972, 56, 3175.

(4) C.H. WARREN, G. WETTERMARK et K. WEISS, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 4658.

(5) H.H. JAFFE, Acc. Chem. Res., 1969, 2, 136.

(6) J.A. POPLE, Acc. Chem. Res., 1970, 3, 217.

(7)a J.A. POPLE, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, S 129.

b J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, S 136.

c J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1966, 44, 3289.

d D.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1967, 47, 158.

(8) J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE, "APPROXIMATE MOLECULAR ORBITAL THEORY", Mc Graw Hill, New York, 1970.

(9) D.P. SANTRY, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3309.

(10) J.A. POPLE et M. GORDON, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 4253.

(11) M. SUNDARALINGAM et E.F. PUTKEY, Acta Cryst., 1970, B26, 790.

(12)a M. SUNDARALINGAM, Acta Cryst., 1966, 21, 495.

b J. KRAUT et L.H. JENSEN, Acta Cryst., 1963, 16, 79.

c J. KRAUT, Acta Cryst., 1961, 14, 1146.

d M. SUNDARALINGAM et L.H. JENSEN, J. Mol. Biol., 1965, 13, 914.

e C.E. BUGG et R. MARSH, J. Mol. Biol., 1967, 25, 67.

f E.F. PUTKEY et M. SUNDARALINGAM, Acta Cryst., 1970, B26, 782.

(13)a Y. IITAKA et Y. HUSE, Acta Cryst., 1965, 18, 110.

b Y. HUSE et Y. IITAKA, Acta Cryst., 1969, B25, 498.

c K. AOKI, K. NAGANO et Y. IITAKA, Acta Cryst., 1971, B27, 11.

(14) E. SHEFTER, M. BARLOW, R.A. SPARKS et K.N. TRUEBLOOD, Acta Cryst., 1969, B25, 895.

(15) J.D. DUNITZ et J.S. ROLLETT, Acta Cryst., 1962, 15, 1092.

(16)a W.O. DAVIES et E. STANLEY, Acta Cryst., 1962, 15, 1092.

b G.W. SVETICH et C.N. CAUGHLAN, Acta Cryst., 1965, 19, 645.

(17) M. UL-HAQUE et C.N. CAUGHLAN, Acta Cryst., 1970, B26, 1528.

(18) R. BALLY, Acta Cryst., 1970, B26, 477.

(19) T.A. STEITZ et W.N. LIPSCOMP, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2488.

(20) M.G. NEWTON, J.R. COX et J.A. BERTRAND, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 1503.

(21)a D.D. SWANK, C.N. CAUGHLAN, F. RAMIREZ, O.P. MADRAN et C.P. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 6503.

b D.D. SWANK, Diss. Abstr. Int., 1970, B30, 2639.

(22) L.E. SUTTON, "TABLES OF INTERATOMIC DISTANCES AND CONFIGURATIONS IN MOLECULES AND IONS", Chem. Soc. Spec. Publ., n° 11, 1958, M53-M59.

(23) J.R. VANWAZER, "PHOSPHORUS AND ITS COMPOUNDS", Interscience Pub., Inc., New York, N.Y., 1958, Vol 1, p. 181, 222.

(24) R.L. COLLIN, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3281.

(25) B.J. Mc ALOON et M.G. PERKINS, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1971, 22, 304 et références citées.

(26) A.A. BOTHNER-BY et W.P. TRAUTWEIN, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2189.

(27) Chapitre D.

(28) QUANTUM CHEMISTRY PROGRAM EXCHANGE, Chemistry Department, Indiana University, BLOOMINGTON, Ind. 47401 (U.S.A.).

(29) P.A. DOBOSH, CNINDO-QCPE, n° 141.

(30) D.R. LIDE,Jr, et D.E. MANN, J. Chem. Phys., 1957, 27, 868.

(31) H.G. HECHT et B.L. VICTOR, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3333.

(32)a A.V. LAKSHMINARAYANAN et V. SASISEKHARAN, Biopolymers, 1969, 8, 475.

b A.V. LAKSHMINARAYANAN et V. SASISEKHARAN, Biopolymers, 1969, 8, 489.

c V. SASISEKHARAN et A.V. LAKSHMINARAYANAN, Biopolymers, 1969, 8, 505.

(33) E.M. GAYDOU, J. Chim. Phys. (à paraître).

D - DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES

I - INTRODUCTION

II - RESULTATS ET DISCUSSION

II - 1 - Moments dipolaires expérimentaux

II - 2 - Moments dipolaires calculés

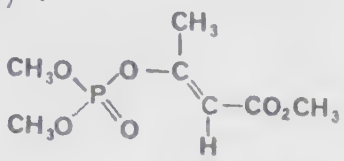
III - CONCLUSION

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

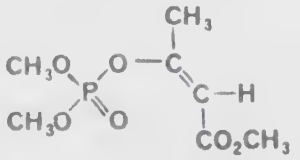
V - BIBLIOGRAPHIE

I - INTRODUCTION

Aucune détermination de moments dipolaires sur les phosphates énoliques n'a été effectuée, à notre connaissance, mis à part celles de STILES et coll. (14) sur les (méthoxycarbonyl)-2 méthyl-1 vinylphosphate diméthylique-(E) et (Z) (α et β phosdrin) :



α : μ = 3,8 ± 0,2 D



β : μ = 3,4 ± 0,2 D

Nous avons donc entrepris cette étude sur une série de 14 phosphates énoliques, diversement substitués, à la fois sur la double liaison et sur le groupement phosphate, dans un double but :

a) essayer d'approcher les différentes conformations possibles entre l'enchaînement énolique et le groupement phosphate,

b) améliorer les paramètres de l'atome de phosphore utilisés dans la méthode de calcul semi-empirique CNDO/2 (11, 12).

II - RESULTATS ET DISCUSSION

II - 1 - Moments dipolaires expérimentaux

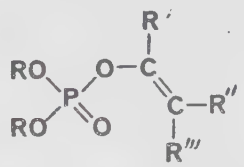
Nous avons rassemblé dans le tableau I les valeurs des moments dipolaires déterminées, pour chaque phosphate, dans le tétrachlorure de carbone à 30° C. Ces valeurs sont relativement constantes et voisines de 3 Debyes.

Si l'on se réfère aux travaux effectués dans ce domaine, mis à part les phosphates cycliques (15) ou polycycliques (6), les moments dipolaires de phosphates aliphatiques et aryliques (1 à 5, 7, 8, 13, 14, 16 à 18) ont des valeurs voisines de 3 Debyes. Une exception toutefois dans le cas du tritertiobutylphosphate dont le moment n'est que de 2,33 D (4).

Dans le cas où les trois substituants de la molécule de phosphate sont identiques ($O = P(OR)_3$), en série aliphatique, MAURET, FAYET et coll. (3, 24) constatent que le moment est relativement constant et égal à 3,22 D. Dans une étude comparative de molécules OP(XYZ) et P(XYZ), ces auteurs montrent que dans le cas des phosphates, le moment de la liaison P = O est de 0,2 D.

TABLEAU I

Moments dipolaires expérimentaux

N°	Phosphates énoliques 				μ exp. (Debyes)
	R	R'	R''	R'''	
1	CH_3	H	H	H	2,85
2	C_2H_5	H	H	H	3,03
3	CH_3	CH_3	H	H	3,03
4	C_2H_5	CH_3	H	H	3,22
5	nC_4H_9	CH_3	H	H	3,35
6	CH_3	H	CH_3	H	3,07
7	CH_3	H	H	CH_3	
8	CH_3	CH_3	CH_3	H	2,97
9	CH_3	CH_3	H	CH_3	
10	CH_3	H	H	Cl	3,13
11	CH_3	H	Cl	H	
12	CH_3	H	Cl	Cl	3,08
13	CH_3	$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$		H	3,11
14	CH_3	C_6H_5	H	H	3,25
15(*)	CH_3	CH_3	CO_2CH_3	H	3,8
16(*)	CH_3	CH_3	H	CO_2CH_3	3,4

(*) Ref. 14.

En effet, si on considère le couple $OP(OR)_3$ - $P(OR)_3$ et si l'on admet que $\mu\left[P(OR)_3\right]$ est porté par l'axe de symétrie moléculaire, il est possible de déterminer le moment de la liaison PO, connaissant le moment partiel de la paire libre (1,6 D) et le moment des phosphites (1,83 D), comme le montre la figure 1.

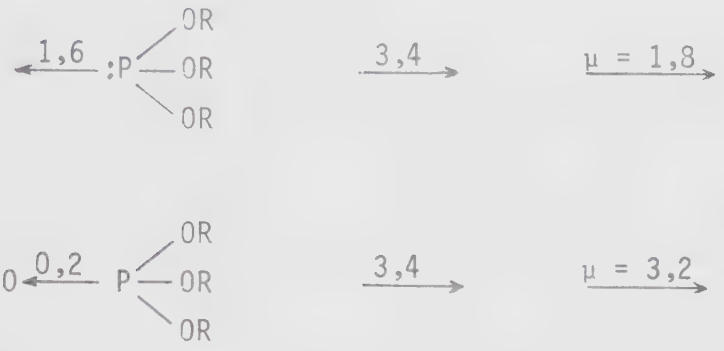


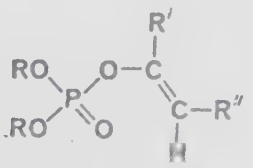
Figure 1

Dans le cas de nos molécules, lorsque l'on fait varier les groupements alcoxy fixés sur le phosphore (composés 1 et 2 ; 3, 4 et 5), on peut constater une augmentation du moment dipolaire. Un phénomène analogue se produit dans le cas des dialcoylphosphites (21).

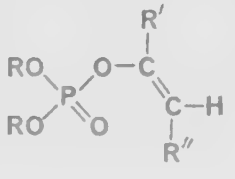
En tout état de cause, les variations des moments dipolaires sont beaucoup trop faibles, dans notre cas, pour l'étude d'équilibres conformationnels comme cela a été fait récemment dans le cas de l'éthylvinyléther (25). Par ailleurs, le nombre d'isomères de rotation est trop élevé (chap. C) pour envisager l'utilisation de cette technique.

II - 2 - Moments dipolaires calculés

Nous avons calculé les moments dipolaires de phosphates énoliques diméthyliques 1, 3, 6, 7, 8, 9, 10 et 12. La méthode utilisée pour effectuer ce calcul est la méthode CNDO/2 (11, 12). Les conformations utilisées pour ces calculs sont les conformations gauches les plus stables, que nous avons déterminées précédemment (minimisation de l'énergie totale) (chapitre C). Dans le cas des composés 6, 7, 8, 9, 10 et 11, les moments dipolaires expérimentaux ont été déterminés sur le mélange des isomères E et Z.



E



Z

TABLEAU II - Comparaison entre les moments dipolaires calculés et expérimentaux

Phosphate énolique n°	μ (Debyes) calculé sans orb. d	μ (Debyes) calculé avec orb. d	μ (Debyes) calculé sans orb. d reparamétrisé	μ exp. (Debyes)
1	4,934	5,984	3,420	2,85
3	5,261	6,212	3,721	3,03
6	4,964	6,313	3,407	3,07
7	4,959	5,929	3,411	
8	5,012	5,922	3,442	2,97
9	5,003	5,956	3,453	
10	6,779	7,475		3,13
11	3,049	4,528		
12	5,086	6,331		3,08

Il faudrait donc, pour comparer le moment dipolaire expérimental au moment dipolaire calculé, tenir compte d'une part du pourcentage des formes E et Z (20, 25, 26), et d'autre part de l'ensemble des isomères de rotation possibles.

En fait, les valeurs calculées pour les formes E et Z sont, dans la plupart des cas, très voisines (Tableau II) sauf dans le cas de 10 et 11. Le composé 11 est prépondérant (80 % : cf. partie expérimentale) ce qui explique la faible valeur du moment expérimental par comparaison avec les moments dipolaires calculés pour les deux formes. Au cours de l'analyse conformationnelle théorique de ces phosphates (chap. C), nous avons constaté que, quelle que soit la conformation choisie, le moment calculé varie peu et sa valeur est toujours très supérieure au moment expérimental (tableau II).

Nous avons rassemblé, dans les tableaux III et IV, la répartition des charges nettes en tenant compte ou non des orbitales 3d des composés 1, 3, 6, 7 à 12 et d'un phosphate cyclique : le diméthyl-4,5 méthoxy-2 oxo-2 dioxaphosphole-1,3,2 17. La numérotation des atomes est celle indiquée sur la figure 2.

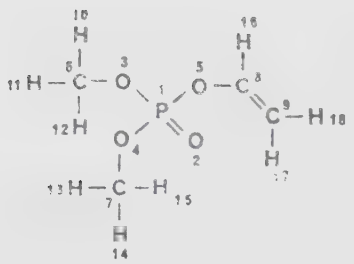
Le fait d'introduire les orbitales 3d dans les calculs, a une très grosse influence sur la répartition des charges, ce qui explique que l'étude du problème de la participation de ces orbitales ait fait l'objet de nombreuses études ces dernières années (21) et notamment par BOYD (28, 29, 30, 32) sur diverses molécules phosphorées oxygénées et par CRUICKSHANK (31) dans le cas de l'ion PO_4^{---}.

On peut remarquer que le fait d'introduire ces orbitales a pour effet de diminuer la charge nette de l'atome de phosphore. Des résultats analogues ont déjà été mis en évidence sur des composés contenant la liaison P-O (26, 30 à 34). Si l'on ne tient pas compte des orbitales d, les charges nettes obtenues (+ 1,34) sont en accord avec celles déterminées par Mc ALOON et coll. dans le cas de H_3PO_4 (26). Les charges sur l'atome de phosphore, avec orbitales d, sont plus faibles (+ 0,61) (tableau III).

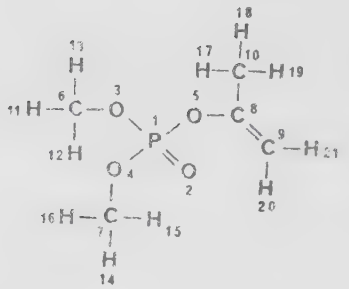
Un certain nombre de chercheurs comme SANTRY (9), PERKINS et coll. (19-26), UGI, RAMIREZ et coll. (27), ont effectué leurs calculs en utilisant des paramètres différents de ceux utilisés dans le programme CNDO/2 original, en ce qui concerne l'atome de phosphore.

Reprenant le travail de SANTRY (9), nous avons pu constater un meilleur accord entre les moments calculés et expérimentaux (tableau II). Nous avons rassemblé dans le tableau V, les paramètres modifiés.

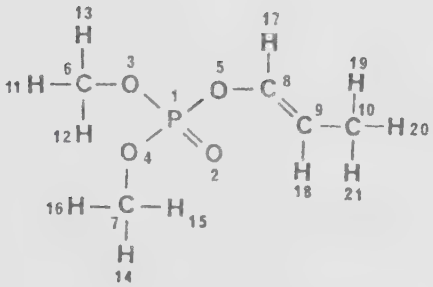
Les répartitions des charges nettes obtenues avec ces nouveaux paramètres où l'on ne tient pas compte des orbitales 3d, sont regroupées dans le tableau VI.



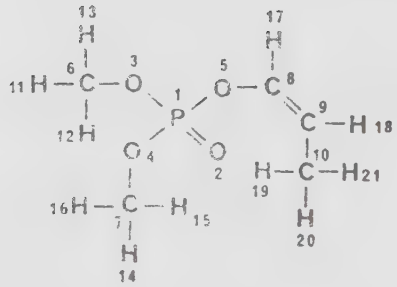
1



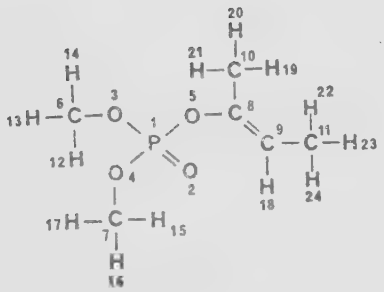
3



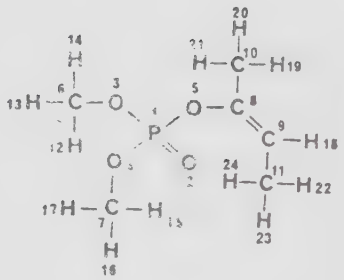
6



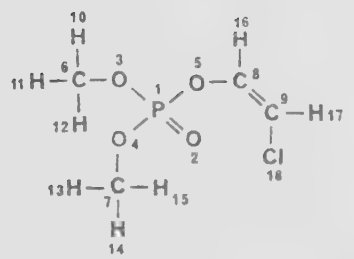
7



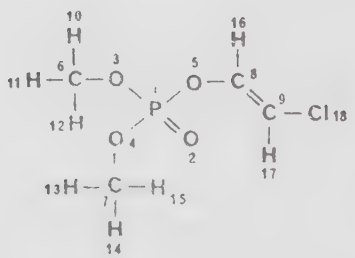
8



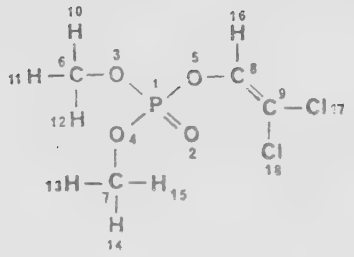
9



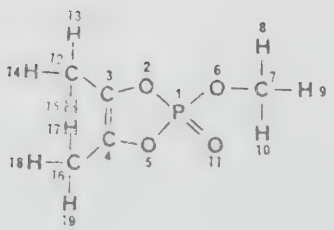
10



11



12



17

Figure 2

TABLEAU III

Atome N°	1	3	7	6	8	9	10	11	12	17
1	0,613	0,606	0,606	0,661	0,604	0,606	0,641	0,637	0,668	0,538
2	- 0,403	- 0,390	- 0,392	- 0,494	- 0,389	- 0,392	- 0,437	- 0,437	- 0,481	- 0,277
3	- 0,221	- 0,228	- 0,225	- 0,195	- 0,225	- 0,225	- 0,208	- 0,207	- 0,191	0,128
4	- 0,210	- 0,214	- 0,213	- 0,198	- 0,216	- 0,216	- 0,201	- 0,203	- 0,193	0,127
5	- 0,195	- 0,220	- 0,196	- 0,172	- 0,216	- 0,215	- 0,177	- 0,183	- 0,163	- 0,239
6	0,149	0,150	0,150	0,144	0,150	0,150	0,146	0,146	0,143	- 0,216
7	0,143	0,149	0,146	0,147	0,146	0,145	0,145	0,144	0,146	0,146
8	0,192	0,227	0,151	0,166	0,196	0,195	0,219	0,218	0,242	0,003
9	- 0,132	- 0,154	- 0,048	- 0,064	- 0,080	- 0,078	- 0,058	- 0,059	0,015	- 0,002
10	- 0,002	- 0,049	0,002	- 0,002	- 0,044	- 0,046	- 0,002	- 0,002	- 0,003	- 0,005
11	- 0,004	- 0,003	- 0,002	- 0,005	0,004	0,004	- 0,003	- 0,003	- 0,004	- 0,302
12	- 0,001	- 0,002	- 0,002	- 0,006	- 0,002	- 0,002	0,000	0,001	0,002	- 0,359
13	0,003	- 0,001	- 0,001	- 0,001	- 0,003	- 0,003	0,004	0,005	0,006	0,185
14	0,003	- 0,005	- 0,003	- 0,002	- 0,001	- 0,001	0,005	0,006	0,007	0,110
15	0,000	0,001	0,003	0,001	- 0,004	- 0,003	- 0,004	0,000	- 0,003	0,113
16	- 0,004	0,002	0,001	- 0,002	0,002	0,002	0,005	0,011	0,017	- 0,330
17	0,037	0,027	- 0,011	- 0,012	- 0,001	- 0,001	0,044	0,054	- 0,111	0,168
18	0,029	0,024	0,010	0,018	0,014	0,007	- 0,119	- 0,130	- 0,097	0,102
19		0,025	0,012	0,000	0,022	0,022				0,107
20		0,032	0,014	0,008	0,021	0,020				
21		0,023	- 0,002	0,009	0,016	0,015				
22					-0,004	0,010				
23					0,006	0,002				
24					0,005	0,001				

TABLEAU IV

Atome N°	1	3	7	6	8	9	10	11	12	17
1	1,334	1,343	1,335	1,334	1,337	1,338	1,338	1,335	1,337	1,422
2	- 0,480	- 0,480	- 0,482	- 0,482	- 0,482	- 0,482	- 0,476	- 0,477	- 0,474	- 0,430
3	- 0,400	- 0,408	- 0,401	- 0,400	- 0,403	- 0,403	- 0,400	- 0,397	- 0,398	0,100
4	- 0,380	- 0,384	- 0,382	- 0,382	- 0,386	- 0,386	- 0,377	- 0,378	- 0,376	0,186
5	- 0,373	- 0,400	- 0,374	- 0,375	- 0,392	- 0,390	- 0,364	- 0,368	- 0,360	- 0,398
6	0,132	0,135	0,133	0,133	0,135	0,135	0,132	0,132	0,132	- 0,419
7	0,122	0,130	0,126	0,125	0,127	0,126	0,123	0,122	0,122	0,127
8	0,155	0,201	0,123	0,125	0,167	0,165	0,123	0,122	0,093	- 0,001
9	- 0,120	- 0,148	- 0,043	- 0,045	- 0,078	- 0,076	0,014	0,014	0,131	- 0,020
10	- 0,011	- 0,048	0,003	0,003	- 0,042	- 0,044	- 0,010	- 0,010	- 0,010	- 0,021
11	- 0,014	- 0,014	- 0,012	- 0,012	0,007	0,005	- 0,013	- 0,013	- 0,012	0,540
12	0,002	- 0,014	- 0,014	- 0,014	- 0,013	- 0,013	0,002	0,003	0,004	- 0,351
13	0,001	0,000	0,001	0,001	- 0,015	- 0,015	0,002	0,003	0,004	0,181
14	0,001	- 0,023	- 0,021	- 0,021	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003	0,108
15	- 0,017	- 0,002	0,001	0,001	- 0,021	- 0,020	- 0,021	- 0,017	- 0,020	0,110
16	- 0,010	- 0,000	- 0,001	- 0,002	- 0,000	- 0,000	0,006	0,008	0,019	- 0,322
17	0,031	0,020	- 0,017	- 0,015	- 0,004	- 0,004	0,025	0,030	- 0,100	0,165
18	0,026	0,022	0,007	0,013	0,008	0,006	- 0,105	- 0,111	- 0,095	0,100
19		0,025	0,010	- 0,002	0,013	0,013				0,102
20		0,024	0,010	0,007	0,022	0,021				
21		0,021	- 0,002	0,006	0,015	0,014				
22					- 0,005	0,003				
23					0,005	0,001				
24					0,003	0,002				

TABLEAU V

Paramètres atomiques (eV) utilisés pour le phosphore

Paramètres	β°	$1/2(I+A)_s$	$1/2(I+A)_p$	$1/2(I+A)_d$
Originaux (11)	- 15,070	14,033	5,464	0,500
Santry (9)	- 10,0	11,2	5,2	-

La CNDO/2 est une méthode de calcul semi-empirique. Le rôle des orbitales d, du fait des approximations de base, est souvent mal décrit. Dans le cas de nos composés, elles apportent une surestimation du moment dipolaire.

III - CONCLUSION

La détermination expérimentale des moments dipolaires de quelques phosphates énoliques, nous a permis de mettre en évidence la faible variation de ce moment (2,90 - 3,30 D) lorsque l'on fait varier les substituants à la fois sur la double liaison C = C et sur le reste du groupement phosphate. Les moments dipolaires calculés par la méthode CNDO/2, en tenant compte ou non des orbitales 3d, sont très différents des moments dipolaires expérimentaux. Une réparamétrisation de l'atome de phosphore, selon SANTRY (9), permet d'obtenir un assez bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales. Toutefois ces résultats sont discutables car le rôle des orbitales 3d, dans le cas du phosphore, ne doit pas être négligé, comme le montre les travaux effectués récemment dans ce domaine. Aussi orientons nous, actuellement, nos recherches dans ce sens.

TABLEAU VI

Atome N°	1	3	7	6	8	9
1	1,265	1,276	1,266	1,265	1,269	1,260
2	- 0,293	- 0,293	- 0,296	- 0,296	- 0,295	- 0,295
3	- 0,425	- 0,435	- 0,428	- 0,427	- 0,431	- 0,431
4	- 0,400	- 0,404	- 0,404	- 0,404	- 0,407	- 0,407
5	- 0,395	- 0,421	- 0,393	- 0,393	- 0,411	- 0,410
6	0,127	0,130	0,128	0,127	0,130	0,130
7	0,122	0,130	0,126	0,126	0,127	0,126
8	0,152	0,200	0,125	0,127	0,167	0,166
9	- 0,125	- 0,149	- 0,044	- 0,047	- 0,077	- 0,075
10	- 0,022	- 0,046	0,004	0,004	- 0,041	- 0,043
11	- 0,025	- 0,025	- 0,024	- 0,023	0,007	0,006
12	0,002	- 0,025	- 0,025	- 0,025	- 0,024	- 0,024
13	- 0,003	- 0,001	- 0,000	- 0,000	- 0,026	- 0,026
14	- 0,004	- 0,023	- 0,022	- 0,022	- 0,001	- 0,001
15	- 0,017	- 0,007	- 0,004	- 0,005	- 0,022	- 0,021
16	- 0,012	- 0,005	- 0,007	- 0,007	- 0,005	- 0,005
17	0,023	0,018	- 0,020	- 0,018	- 0,009	- 0,009
18	0,022	0,020	0,004	0,012	0,008	0,003
19		0,022	0,007	- 0,003	0,010	0,009
20		0,021	0,011	0,005	0,018	0,018
21		0,018	- 0,004	0,005	0,015	0,013
22					- 0,006	0,004
23					0,002	0,001
24					0,002	- 0,000

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

IV - 1 - Préparation des produits

Les produits 1 à 14 ont été préparés selon la technique précédemment décrite (chap. A).

Les produits 6, 7, 8, 9, 10 et 11 présentent une isomérie géométrique au niveau de la double liaison. Les moment dipolaires (tableau I) ont été effectués sur les mélanges des isomères E et Z dont les proportions sont indiquées dans le tableau VII. Les pourcentages des isomères ont été déterminés par C.P.G. (Appareil HEWLETT-PACKARD 5750 B, détecteur à ionisation de flamme, colonne 1/8 inch x 2 m ; phase silicone GE-SE 30 à 5 % ; support chromosorb W.A.W. D.M.C.S. 80/100 mesh ; gaz vecteur : azote U, p = 3 bars, débit 20 cm^3/mn ; température du four : programmation suivant produits).

TABLEAU VII

Mélange	E %	Z %
6 + 7	85	15
8 + 9	75	25
10 + 11	80	20

IV - 2 - Moments dipolaires

Les mesures ont été effectuées dans le tétrachlorure de carbone à 30° C, pour les constantes diélectriques à l'aide d'un dipolémètre WTW type DM 01, pour les indices de réfraction à l'aide d'un réfractomètre à immersion Zeiss.

Nous donnons dans les tableaux VIII, IX, X et XI, les différentes mesures relatives aux phosphates énoliques 1 à 14 :

$\Delta\varepsilon$ = ε solution - ε solvant pur

Δn^2 = n^2 solution - n^2 solvant pur

$W_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$: m_1 et m_2 étant respectivement les masses de solvant et de soluté.

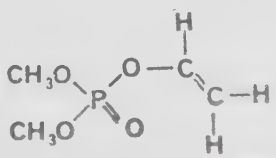
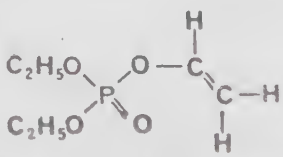
Les pentes des droites $\Delta\varepsilon$ et Δn^2, en fonction de W_2, sont respectivement a_ε et a_n. Elles permettent de calculer le moment dipolaire par la formule de G. HEDESTRAND (22, 20). La précision des valeurs obtenues est de $\pm$ 0,02 D.

III - 3 - Calculs

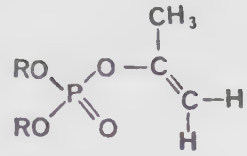
Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/44 à l'aide du programme CNINDO (10) modifié par RAJZMANN (23) (*)

TABLEAU VIII

Phosphates non substitués sur la double liaison

N° 1 			N° 2 		
$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$
8,9	10,0	- 2,65	11,6	10,5	- 5,38
25,2	26,0	- 5,33	23,6	20,9	- 3,00
41,2	42,4	- 8,00	32,1	29,2	- 10,4
51,9	52,8	-10,5	47,3	44,7	- 14,1
a_ε = 10,2		a_n = - 0,20	a_ε = 9,30		a_n = - 0,24
μ = 2,85			μ = 3,03		

(*) Nous exprimons notre gratitude à Mr. M. RAJZMANN pour la mise à notre disposition du programme, ainsi qu'au centre de calcul de Luminy qui nous a permis de réaliser ce travail.

TABLEAU IX - Moments dipolaires de 

N° 3 R = CH_3			N° 4 R = C_2H_5			N° 5 R = C_4H_9		
$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta\varepsilon\ 10^4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$
14,4	14,3	- 4,38	7,10	7,45	- 2,50	11,1	9,63	- 2,25
25,7	26,8	- 7,00	22,3	22,0	- 6,00	24,7	19,2	- 5,87
38,1	37,7	-10,5	35,4	34,3	- 8,75	38,7	31,7	- 8,87
55,2	54,3	-14,5	42,3	41,4	-10,6	41,8	33,8	- 9,45
a_ε = 10,1		a_n = - 0,27	a_ε = 9,75		a_n = - 0,25	a_ε = 8,20		a_n = - 0,22
μ = 3,03			μ = 3,22			μ = 3,35		

TABLEAU X

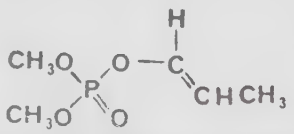
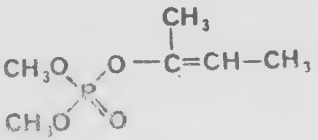
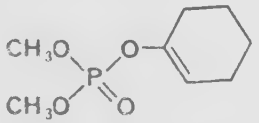
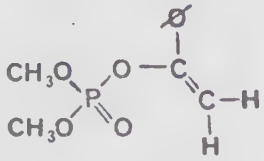
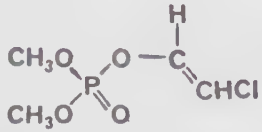
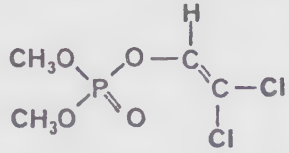
N° 6 + 7 			N° 8 + 9 			N° 13 		
$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10_4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$
11,1	11,2	2,11	5,21	4,14	1,11	11,6	10,0	-
23,7	24,4	5,03	14,5	14,4	3,02	28,1	23,5	2,1
39,0	41,4	8,00	28,3	24,6	5,38	44,9	38,8	3,5
54,3	55,3	10,6	51,1	45,5	9,74	49,9	43,9	4,1
a_ε = 10,5		a_n = - 0,20	a_ε = 9,00		a_n = - 0,19	a_ε = 8,75		a_n = - 0,08
μ = 3,07			μ = 2,97			μ = 3,11		

TABLEAU XI

N° 14 			N° 10 + 11 			N° 12 		
$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$	$W_2 10^4$	$\Delta\varepsilon\ 10^3$	$\Delta n^2 10^4$
15,6	14,2	-	10,5	10,8	- 2,01	11,2	9,84	-
39,8	35,0	3,1	24,3	23,2	- 4,09	26,0	21,2	2,11
43,3	39,1	3,63	34,2	33,8	- 6,04	50,0	39,5	3,51
61,7	53,3	4,50	52,6	50,9	- 8,50	85,0	66,8	6,25
a_ε = 8,75		a_n = 0,08	a_ε = 9,70		a_n = - 0,16	a_ε = 8,00		a_n = - 0,07
μ = 3,25			μ = 3,13			μ = 3,08		

V - B I B L I O G R A P H I E

(1) A.L. Mc CLELLAN, "Tables of Experimental dipole moments", W.H. FREEMAN and Co., SAN FRANCISCO and London (1963).

(2) A.E. ARBUZOV et P.I. RAKOV, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk, 1950, 327.

(3) P. MAURET, J.P. FAYET, D. VOIGT, M.C. LABARRE et J.F. LABARRE, J. Chim. Phys., 1968, 65, 549.

(4) W. WACLAWEK et G. WOTJCIEK, Raz. Chem., 1968, 42, 2183.

(5) J.A. KETELAAR, H.R. GERSMANN et F. HARTOG, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1958, 77, 982.

(6) T.L. BROWN, J.G. VERKADE et T.S. PIPER, J. Phys. Chem., 1961, 65, 2051.

(7) G.K. ESTOK, W.W. WENDLANDT, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 4767.

(8) U. BLINDHEIM, T. GRAMSTAD, Spectrochim. Acta, 1969, A25, 1105.

(9) D.P. SANTRY, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 3309.

(10) P.A. DOBOSH, CNINDO, Q.C.P.E. n° 141.

(11)a J.A. POPLE, D.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, S 129.

b J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, S 136.

c J.A. POPLE et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1966, 44, 3289.

d D.P. SANTRY et G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1967, 47, 158.

(12) J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE, "APPROXIMATE MOLECULAR ORBITAL THEORY", Mc Graw-Hill, New York, 1970.

(13) B.J. Mc ALOON et P.G. PERKINS, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1971, 22, 304.

(14) A.R. STILES, C.A. REILLY, G.R. POLLARD, C.H. TIEMAN, L.F. WARD Jr, D.D. PHILIPS, S.B. SOLOWAY et R.R. WHETSTONE, J. Org. Chem., 1961, 26, 3960.

(15) M. KAINOSHO et T. SHIMOZAWA, Tetrahedron Letters, 1969, 865.

(16) J. MICHALCZYK, Nubkonika, 1963, 8, 237.

(17) E.G. COWLEY et J.R. PARTINGTON, Nature, 1935, 136, 643.

(18) G. ZAESCHMAR, Kolloid-Z., 1958, 160, 107.

(19) K.A. LEVISON et P.G. PERKINS, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1969, 14, 206.

(20) E.M. GAYDOU, J. Chim. Phys. (à paraître).

(21)a A.J. DOWNS et R. SCHMUTZLER, Spectrochim. Acta, 1966, 23, 681.

b J.I. MUSHER, Angew Chem., 1969, 81, 68 ; Angew. Chem. Internat. Ed., 1969, 8, 54.

c C.A. COULSON, Nature (London), 1969, 221, 1106.

d K.A.R. MITCHELL, Chem. Rev., 1969, 69, 157.

(22) G. HEDESTRAND, Z. Phys. Chem., 1939, B2, 428.

(23) M. RAJZMANN (Travaux non publiés).

(24)a P. MAURET, J.P. FAYET et M.C. LABARRE, C.R. Acad. Sci., 1967, 265, 65.

b P. MAURET et J.P. FAYET, Bull. Soc. Chim., 1969, 2363.

(25) O.N. VYLEGJANIN, V.B. MODONOV et B.A. TROFIMOV, Tetrahedron Letters, 1972, 2243.

(26) B.J. Mc ALOON et P.G. PERKINS, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1971, 22, 304.

(27)a P. GILLESPIE, P. HOFFMANN, H. KLUSACEK, D. MARQUARDING, S. PFOHL, F. RAMIREZ, E.A. TSOLIS et I. UGI, Angew. Chem. internat. Edit., 1971, 10, 637.

b F. RAMIREZ, S. PFOHL, E.A. TSOLIS, J.F. PILOT, C.P. SMITH, I. UGI, D. MARQUARDING, P. GILLESPIE et P. HOFFMANN, Phosphorus, 1971, 1, 1.

(28) D.B. BOYD, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1969, 14, 402.

(29) D.B. BOYD et W.N. LIPSCOMB, J. Theoret. Biol., 1969, 25, 403.

(30) D.B. BOYD et W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys., 1967, 46, 910.

(31) D.W.J. CRUICKSHANK, J. Chem. Soc., 1961, 5446.

(32) D.B. BOYD et W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys., 1968, 48, 4968.

(33) H. MARSMANN, L.C.D. GROENWEGHE, L.J. SCHAAD et J.R. VAN WAZER, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6107.

(34)a J. DEMUYNCK et A. VEILLARD, Chem. Comm., 1969, 873.

b I.H. HILLIER et V.R. SAUNDERS, Chem. Comm., 1970, 316.

c J.M. LEHN et B. MUNSCH, Chem. Comm., 1970, 1327.

E - ETUDE DES PHOSPHATES ENOLIQUES

EN SPECTROMETRIE DE MASSE

I - INTRODUCTION

II - GENERALITES

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- III - 1 - Dérivés diméthyliques
- III - 2 - Dérivés diéthyliques
- III - 3 - Dérivés di n-butyliques

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

- IV - 1 - Dérivés diméthyliques
  - IV - 1 - 1 - Effet de l'isomérie géométrique
  - IV - 1 - 2 - Dérivés chlorés
  - IV - 1 - 3 - Cas des dérivés 4 à 13
- IV - 2 - Dérivés diéthyliques
- IV - 3 - Dérivés di n-butyliques

V - CONCLUSION

VI - PARTIE EXPERIMENTALE

VII - BIBLIOGRAPHIE

I - INTRODUCTION

Un certain nombre de travaux (1) ont été effectués en spectrométrie de masse sur quelques familles d'organo-phosphorés. Il est à l'heure actuelle assez difficile d'établir des processus généraux de fragmentation, car peu d'études par marquage isotopique ou en spectrométrie de masse haute résolution, ont été réalisées.

L'étude de dialcoylphosphites (2 à 4), de trialcoylphosphites et triarylphosphites (4), du trichlorure de phosphore et du tétrachlorure de phosphore (5, 6) d'une part, les nombreux travaux effectués sur les dérivés de l'acide phosphorique (7 à 10) d'autre part, montrent la complexité des fragmentations.

On note également des travaux sur des phosphonates (4, 9, 11 à 14) des diphosphonates (15) des phosphinates (16, 17), des phosphines (18 à 25) des alcoylidènetriphenylphosphoranes (26 à 29) ainsi que des phospholes (30). On a étudié, par ailleurs, quelques types de molécules phosphorées et soufrées (3, 7, 31, 32), des chlorures de phosphonitriles (34, 35) et des dérivés organo-métalliques phosphorés (33).

Il ressort de cette analyse bibliographique que les travaux sont fortement diversifiés et que les phosphates énoliques n'ont pas été étudiés, à notre connaissance, d'une manière systématique.

Dans ce chapitre :

- 13 dérivés diméthyliques
- 4 dérivés diéthyliques
- 2 dérivés di n-butyliques

ont été étudiés (tableau I).

II - GENERALITES

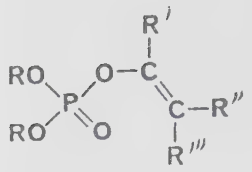
Afin de mieux comprendre les mécanismes de rupture dans le cas des phosphates énoliques, il nous paraît logique de considérer quelques études relatives à des molécules présentant certaines analogies :

a) les dialcoyl et trialcoylphosphites
b) les trialcoylphosphates.

II - 1 - Dialcoylphosphites

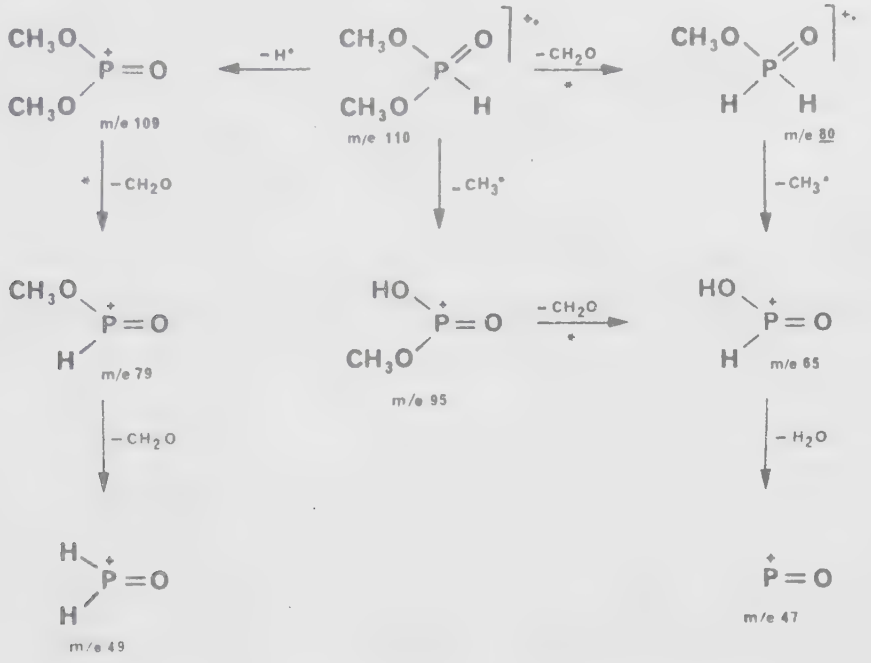
Ils ont été étudiés par HARLESS (2) et PRITCHARD (3).

TABLEAU I - Phosphates d'énols étudiés



N°	R	R'	R"	R'"
1	CH_3	H	H	H
2 Z	CH_3	H	H	Cl
2 E	CH_3	H	Cl	H
3	CH_3	H	Cl	Cl
4	CH_3	CH_3	H	H
5	CH_3	CD_3	D	D
6 E	CH_3	CH_3	Br	H
7 Z	CH_3	H	H	CH_3
7 E	CH_3	H	CH_3	H
8 Z	CH_3	CH_3	H	CH_3
8 E	CH_3	CH_3	CH_3	H
9 Z	CH_3	CH_2D	D	CH_3
9 E	CH_3	CH_2D	CH_3	D
10 Z	CH_3	CHD_2	D	CH_3
10 E	CH_3	CHD_2	CH_3	D
11 Z	CH_3	CD_3	D	CH_3
11 E	CH_3	CD_3	CH_3	D
12	CH_3	C_6H_5	H	H
13	CH_3	$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$		H
14	C_2H_5	H	H	H
15	C_2H_5	CH_3	H	H
16 Z	C_2H_5	H	H	CH_3
16 E	C_2H_5	H	CH_3	H
17	C_2H_5	C_2H_5	H	H
18	nC_4H_9	CH_3	H	H
19 Z	nC_4H_9	H	H	CH_3
19 E	nC_4H_9	H	CH_3	H

Le phosphite diméthylique se caractérise essentiellement par la perte d'une molécule de formaldéhyde à partir de l'ion moléculaire. Le processus de fragmentation est le suivant (*) :



Le phosphite diéthylique, ainsi que ses homologues supérieurs, présentent l'élimination d'un radical alcoyle avec réarrangement de deux atomes d'hydrogène, suivie de l'élimination d'une molécule d'oléfine.

Dans le cas du phosphite diéthylique, le pic de base (m/e = 111) provient de la décomposition par double réarrangement de l'ion moléculaire. Ce phénomène a déjà été signalé par Mc LAFFERTY (36, 37) et par d'autres auteurs (38).

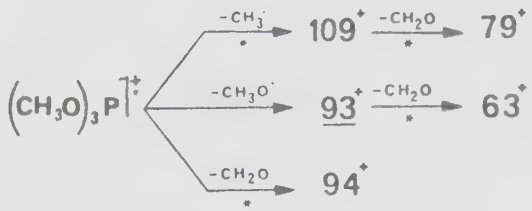
Il est possible de schématiser le réarrangement de la façon suivante :

II - 2 - Trialcoylphosphites

OCCOLOWITZ et WHITE (4) ont étudié certains trialcoylphosphites.

(*) Les transitions métastables observées sont marquées par un astérisque.

Les principaux fragments du phosphite triméthylique (m/e 109 et m/e 93) proviennent de l'élimination sans réarrangement des groupements alcoyle et alcoxy. Le schéma de fragmentation est le suivant :

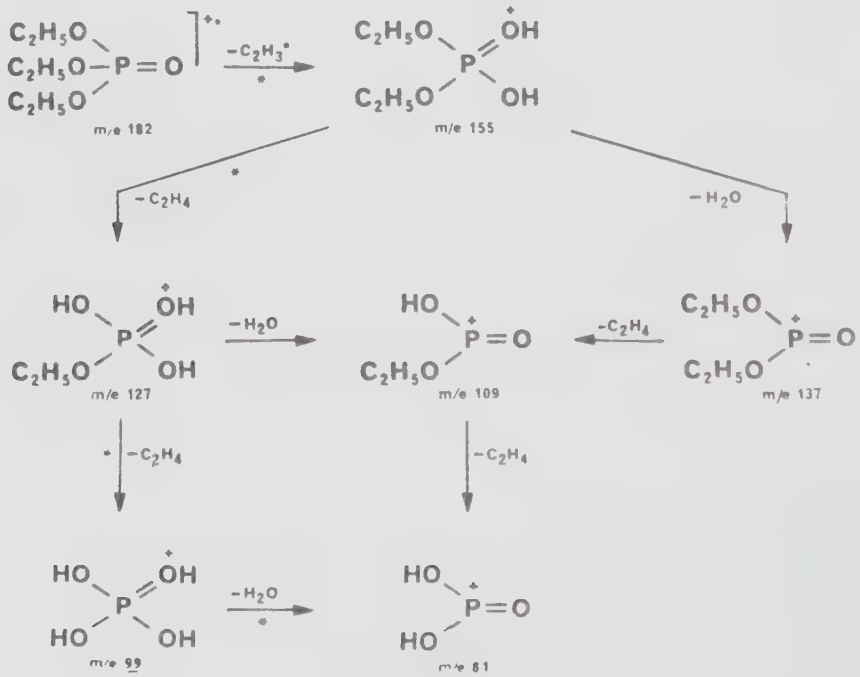


Dans le cas du phosphite triéthylique et de ses homologues supérieurs, il est possible d'observer un plus grand nombre de réarrangements, avec des pertes de molécules d'oléfine et d'eau, comme dans le cas des dialcoylphosphites.

II - 3 - Trialcoylphosphates (7, 8, 9)

Les mécanismes de rupture présentent des similitudes avec ceux des composés précédemment cités, à savoir, pour R > CH_3, un réarrangement de deux atomes d'hydrogène avec départ d'un radical alcoyle, suivi de l'élimination consécutive de deux molécules d'oléfine (39).

Ainsi, dans le cas du phosphate triéthylique (9), nous avons :



II - 4 - Conclusions

Des résultats obtenus pour les dialcoyl et trialcoylphosphites ainsi que pour les trialcoylphosphates, il ressort que :

- Pour les dérivés méthyliques, nous observons des réarrangements protoniques classiques, avec départ d'une ou plusieurs molécules de formaldéhyde.

- Pour les homologues supérieurs, nous pouvons observer :
  a) des migrations de deux atomes d'hydrogène du groupement alcoyle sur les oxygènes du groupement phosphoré,

  b) des réarrangements d'un atome d'hydrogène, avec départ d'une ou plusieurs molécules d'oléfine.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les processus de fragmentation ont été déterminés à partir des spectres de masse, par l'observation des transitions métastables ou par des mesures de masse.

III - 1 - Dérivés diméthyliques

Composé n° 1 : Vinyl phosphate diméthylique (fig. 1-a)

Le pic de base à la masse 31 (P et CH_3O) indique une décomposition (par effet thermique) dans l'appareil.

Néanmoins, nous pouvons observer la perte du radical $-OCH=CH_2$ à partir de l'ion moléculaire, suivie du départ de deux molécules de formaldéhyde.

$$152^{+\circ} \longrightarrow 109^{+} \longrightarrow 79^{+} \longrightarrow 49^{+}$$

Composé n° 2 : Chloro-2 vinyl phosphate diméthylique (fig. 2 a et b)

Nous avons pu séparer les isomères E et Z par chromatographie en phase gazeuse. En général, les spectres de masse des isomères géométriques E, Z, sont spécifiques de l'isomère en fonction de l'abondance relative des ions et non de leur nature (40).

Dans les deux cas, le pic de base correspond à la perte d'un atome de chlore (*).

(*) Une masse soulignée correspond à la masse du pic de base.

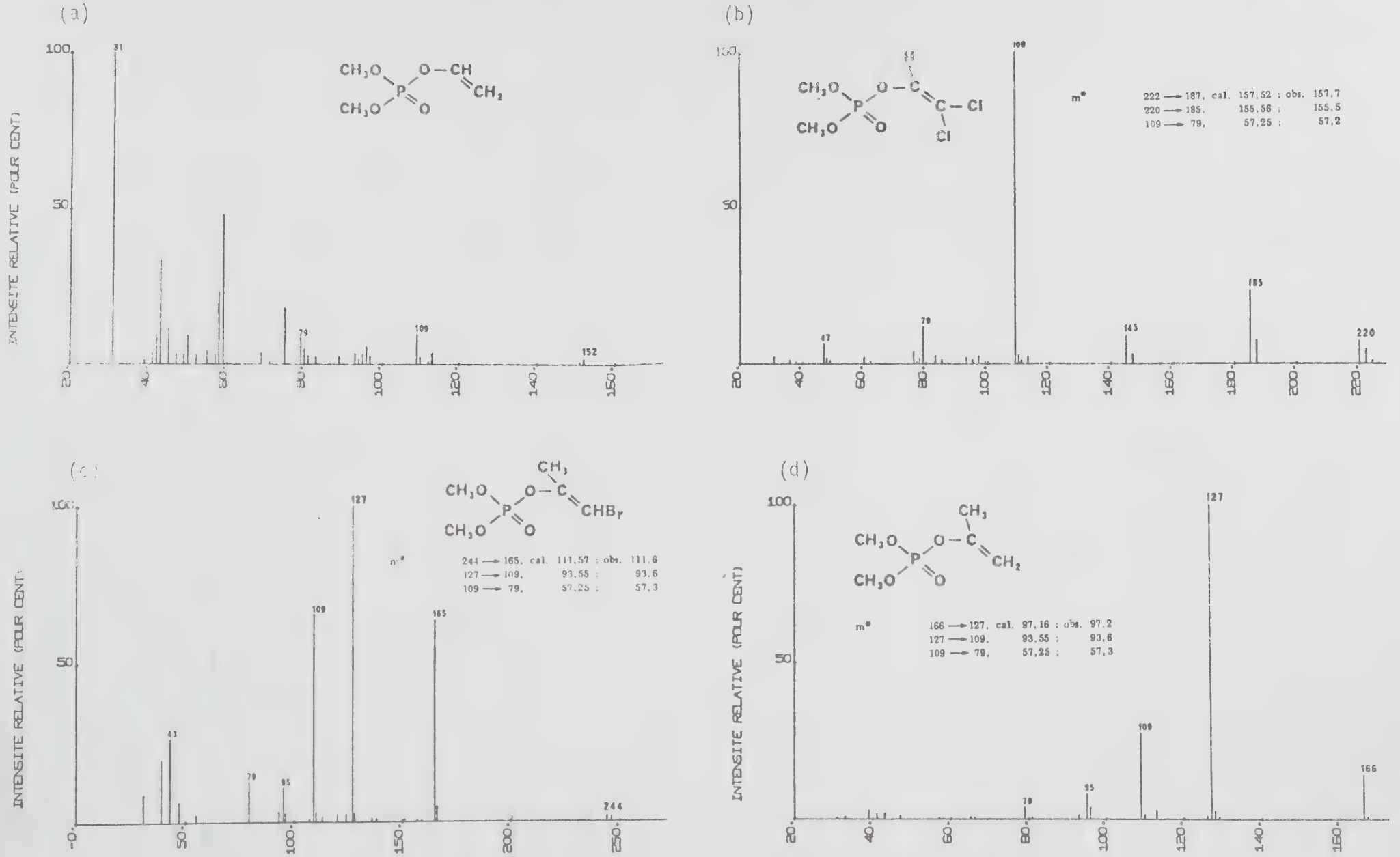

(a)
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
31
79
109
152
20
40
60
80
100
120
140
150
CH3O
CH3O
P
O
O
CH
CH2
(b)
100
50
109
185
79
145
220
47
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
CH3O
CH3O
P
O
O
C
C
Cl
Cl
m*
222 → 187, cal. 157,52 ; obs. 157,7
220 → 185, 155,56 ; 155,5
109 → 79, 57,25 ; 57,2
(c)
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
127
109
165
43
79
95
244
0
50
100
150
200
250
CH3O
CH3O
P
O
O
CH3
C
CHBr
m*
244 → 165, cal. 111,57 ; obs. 111,6
127 → 109, 93,55 ; 93,6
109 → 79, 57,25 ; 57,3
(d)
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
127
109
166
79
95
20
40
60
80
100
120
140
160
CH3O
CH3O
P
O
O
CH3
C
CH2
m*
166 → 127, cal. 97,16 ; obs. 97,2
127 → 109, 93,55 ; 93,6
109 → 79, 57,25 ; 57,3

Figure I

La fragmentation peut se schématiser ainsi :

$$186^{+\cdot} \xrightarrow[*]{-Cl^{\cdot}} \underline{151}^{+} \xrightarrow{-OC_2H_2} 109^{+} \xrightarrow[*]{-CH_2O} 79^{+}$$

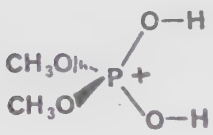
Composé n° 3 : Dichloro-2,2 vinyl phosphate diméthylique (fig. 1-b)

Le schéma de fragmentation est le suivant :

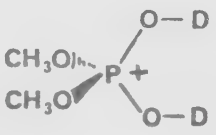
$$220^{+\cdot} \xrightarrow[*]{-Cl^{\cdot}} 185^{+} \xrightarrow{-OC_2HCl} \underline{109}^{+} \xrightarrow[*]{-CH_2O} 79^{+}$$

Composé n° 4 : Méthyl-1 vinyl phosphate diméthylique (fig. 1-d)

Le pic de base est constitué par l'ion m/e 127 dont la formule brute est $C_2H_8PO_4$, sa structure est représentée par (a) (fig. 3) :



(a) m/e 127



(b) m/e 129

Figure 3

Il est formé par la migration de deux atomes d'hydrogène sur le groupement diméthylphosphate.

Le processus de fragmentation peut se schématiser ainsi :

$$166^{+\cdot} \xrightarrow[*]{-C_3H_3^{\cdot}} \underline{127}^{+} \xrightarrow[*]{-H_2O} 109^{+} \xrightarrow[*]{-CH_2O} 79^{+}$$

Composé n° 5 : Isopropényl-d_5 phosphate diméthylique

Le pic de base m/e 129 (fig. 3-b) indique que le phénomène de double réarrangement a lieu et que les atomes d'hydrogène qui se réarrangent, proviennent bien du groupement isopropényle. La probabilité de formation de cet ion semble plus faible. Nous n'avons pas reproduit ce spectre car il est rendu complexe par la présence d'impuretés.

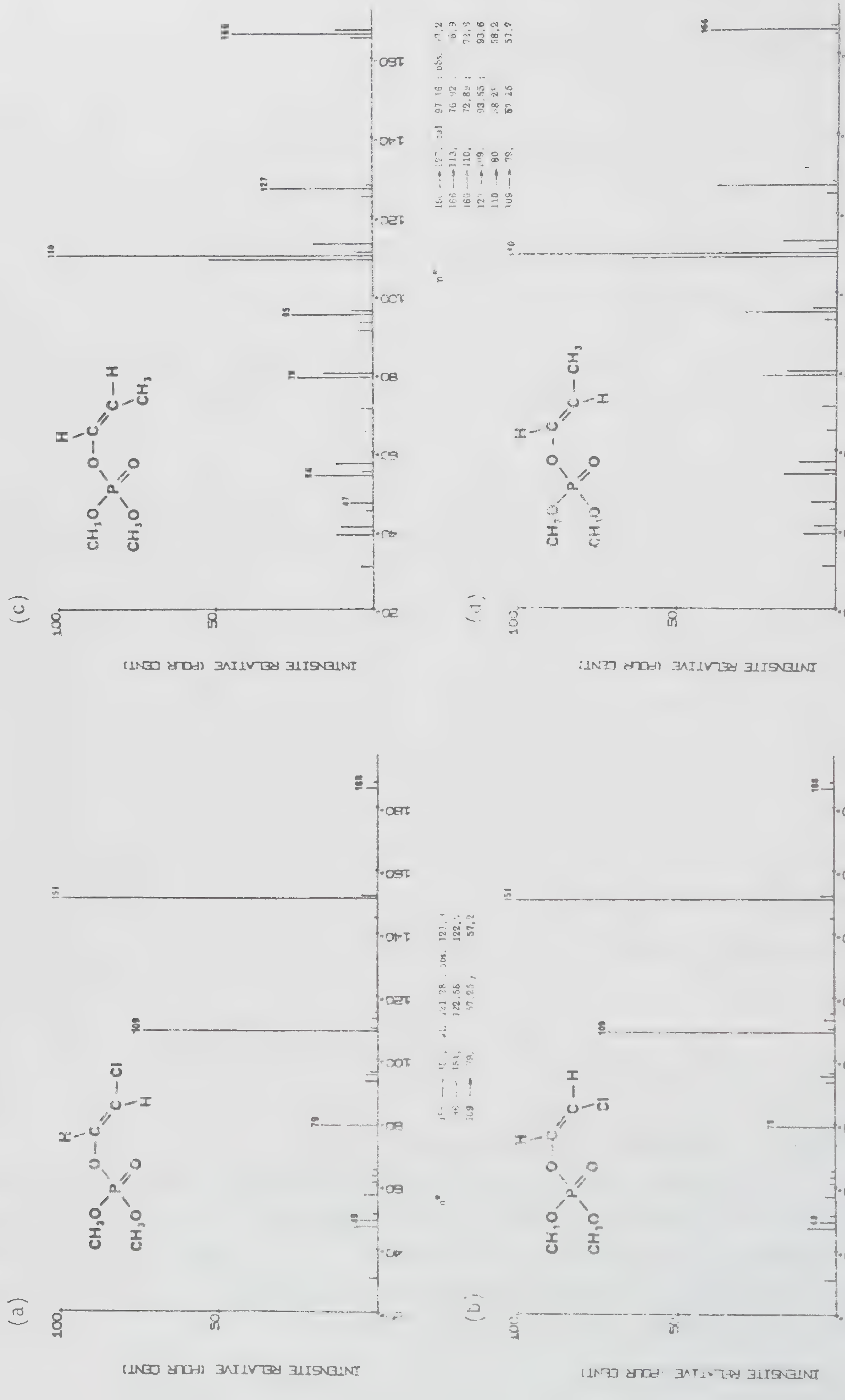


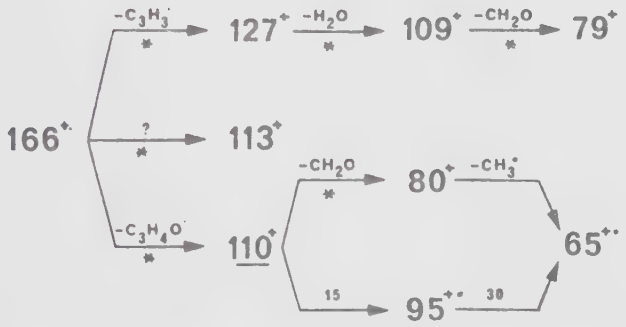
Figure 2

Composé n° 6 : Méthyl-1 bromo-2 vinyl phosphate diméthylique (fig. 1-c)

Dans ce cas, le pic de base correspond à l'ion m/e 127 provenant d'un double réarrangement d'hydrogène :

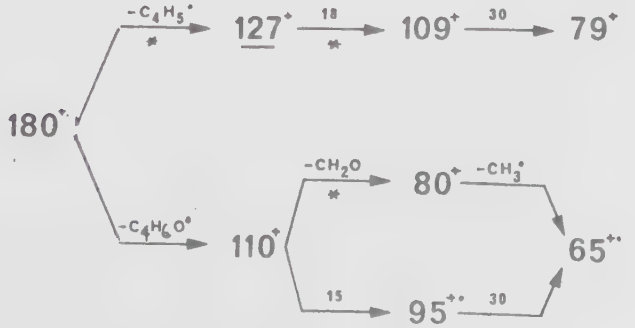
Composé n° 7 : Méthyl-2 vinyl phosphate diméthylique (fig. 2-c et d)

Il a été possible de séparer les deux isomères géométriques Z et E. On peut remarquer trois processus de décomposition de l'ion moléculaire mis en évidence par les pics métastables :



Composé n° 8 : Diméthyl-1,2 vinyl phosphate diméthylique (fig. 4 a et b)

Il a été possible de séparer, dans ce cas également, les isomères géométriques E et Z. Le double réarrangement de deux atomes d'hydrogène est très net. Nous observons un processus conduisant à l'ion m/e 110, analogue au composé n° 7, mais l'intensité relative est très faible.



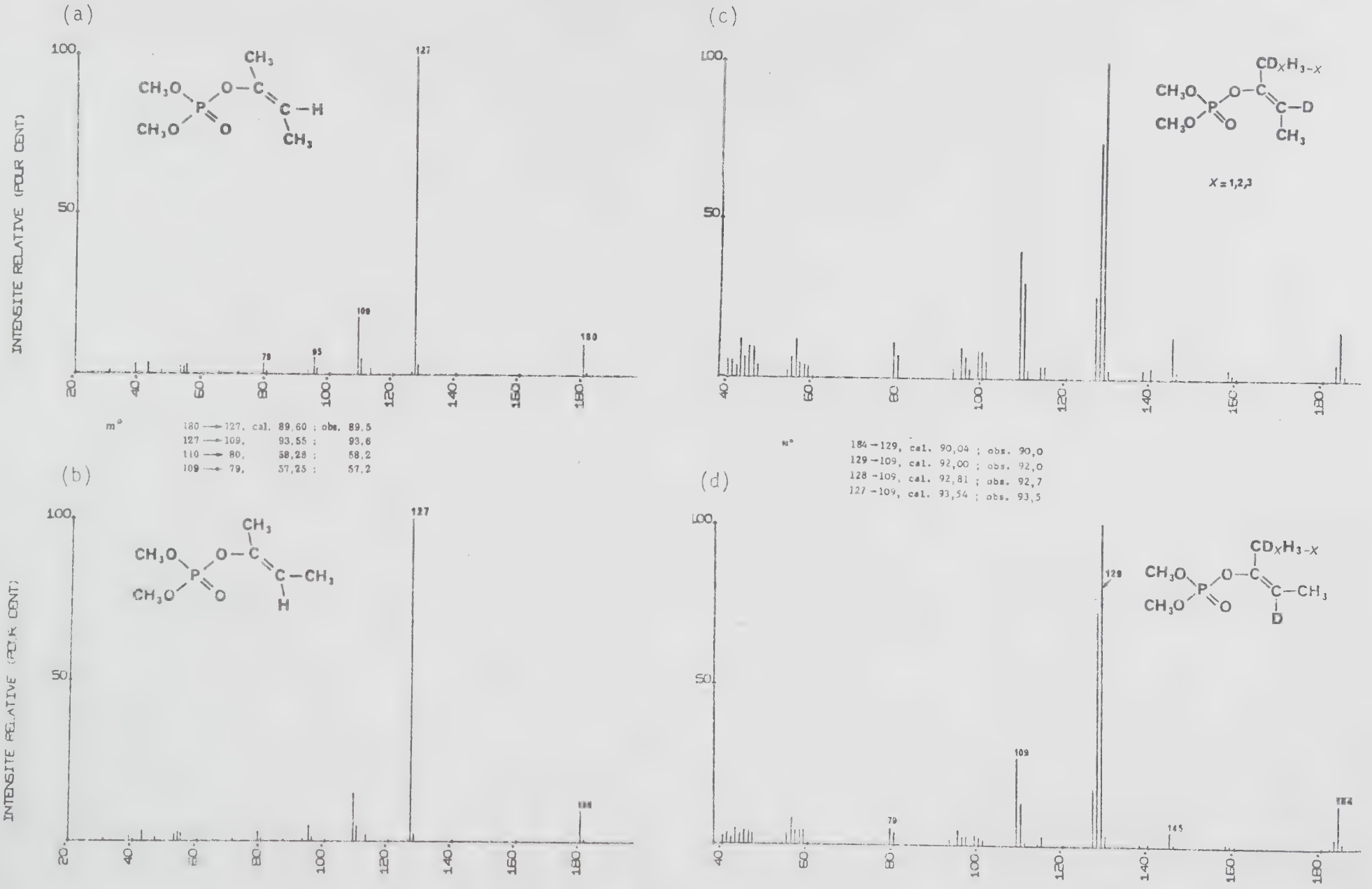

(a)
(b)
(c)
(d)
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
m°
180 → 127, cal. 89,60 ; obs. 89,5
127 → 109, 93,55 ; 93,6
110 → 80, 58,28 ; 58,2
109 → 79, 57,25 ; 57,2
X = 1,2,3
184 → 129, cal. 90,04 ; obs. 90,0
129 → 109, cal. 92,00 ; obs. 92,0
128 → 109, cal. 92,81 ; obs. 92,7
127 → 109, cal. 93,54 ; obs. 93,5

Figure 4

Composé n° 9 : (Méthyl-d_1)-1 méthyl-2 vinyl-d phosphate diméthylique :

Composé n° 10 : (Méthyl-d_2)-1 méthyl-2 vinyl-d phosphate diméthylique :

Composé n° 11 : (Méthyl-d_3)-1 méthyl-2 vinyl-d phosphate diméthylique :

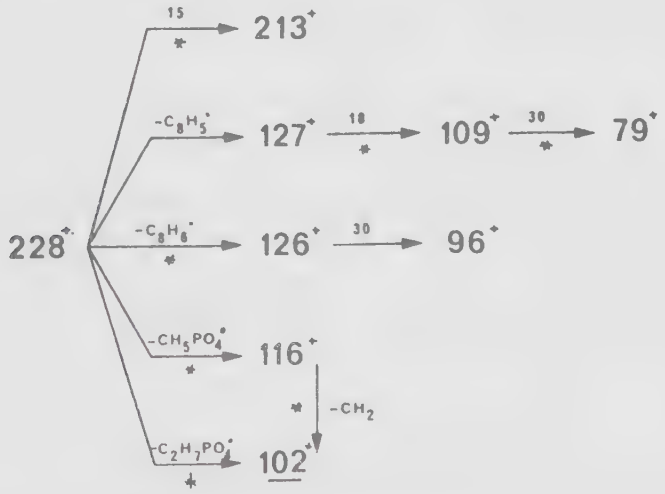
Ces trois composés n'ont pas été séparés par chromatographie en phase gazeuse. Toutefois, il a été possible de séparer les composés 9, 10 et 11 (Z) des 9, 10 et 11 (E). (fig. 4 c et d).

On peut remarquer la formation d'ions aux masses : 129, 128 et 127, due à un phénomène de double réarrangement.

Composé n° 12 : Phényl-1 vinyl phosphate diméthylique (fig. 5-a)

La fragmentation de ce composé est particulière, car les espèces ioniques les plus abondantes ne contiennent pas l'atome de phosphore. Ainsi le pic de base m/e 102 a pour formule brute C_8H_6. De plus, il semble que l'ion m/e 116, de formule brute C_9H_8, soit formé par expulsion du groupement phosphate avec fixation d'un CH_2 sur le groupement vinyl benzène.

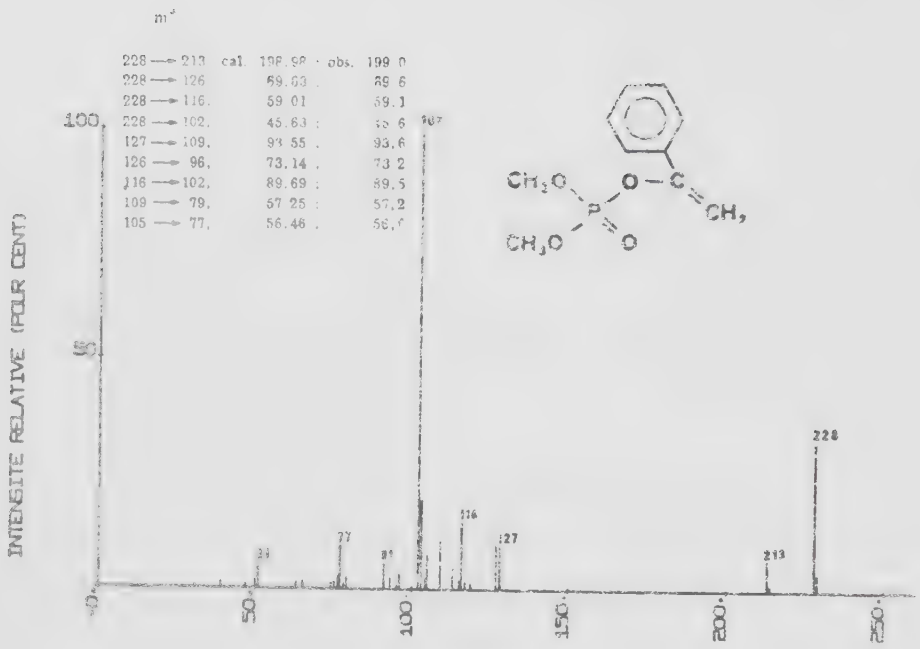
La présence de nombreuses transitions métastables, nous permet d'écrire :



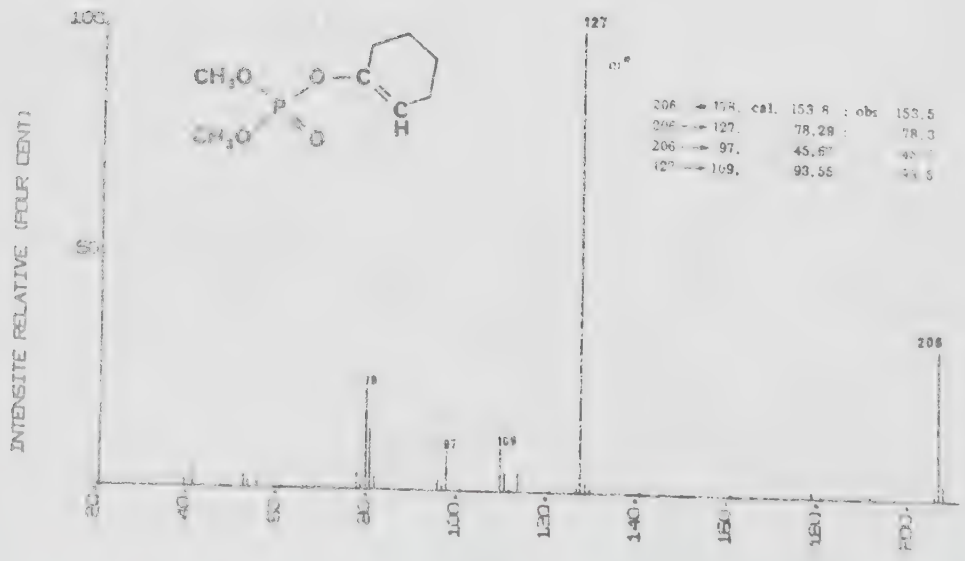
(15 = $-CH_3^{\cdot}$; 18 = $-H_2O$; 30 = -HCHO).

Composé n° 13 : Cyclohexènyl phosphate diméthylique (fig. 5-b)

Nous observons dans ce cas également, un double transfert d'hydrogène conduisant à m/e 127.

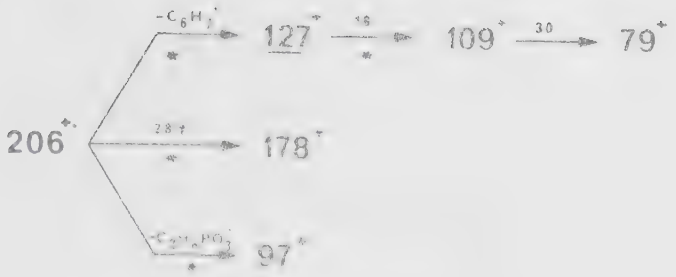

m*
228 → 213 cal. 198.98 : obs. 199.0
228 → 126 69.63 : 69.6
228 → 116. 59.01 : 59.1
228 → 102. 45.63 : 45.6
127 → 109. 93.55 : 93.6
126 → 96. 73.14 : 73.2
116 → 102. 89.69 : 89.5
109 → 79. 57.25 : 57.2
105 → 77. 56.46 : 56.6
CH3O
CH3O
O
C
CH2
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
0
50
100
150
200
250
228
213
116
127
107
77

(a)


CH3O
CH3O
O
C
H
206 → 108. cal. 153.8 : obs. 153.5
206 → 127. 78.29 : 78.3
206 → 97. 45.67 : 45.6
127 → 109. 93.55 : 93.5
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
20
40
50
60
110
120
130
140
150
160
170
206
127
79
97
109

(b)

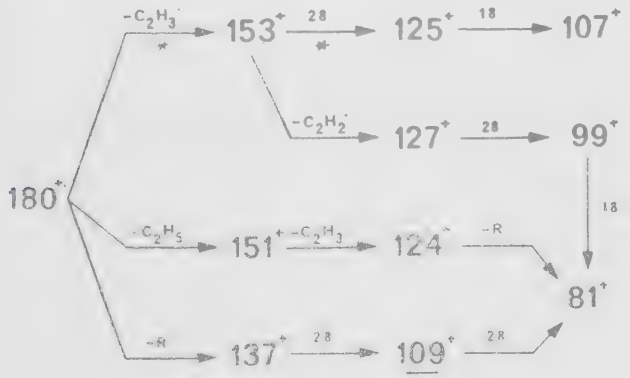
Figure 4



III - 2 - Dérivés diéthyliques

Composé n° 14 : Vinyl phosphate diéthylique (fig. 6-a)

Le processus de fragmentation de cet échantillon étudié en haute résolution (mesures de masse) et en couplage CPV-SM, peut être schématisé de la manière suivante :

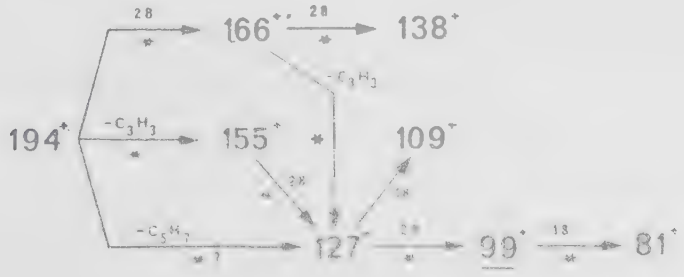


Le manque de transitions métastables ne nous permet pas d'affirmer tous les chemins de décomposition.

Remarquons la plus grande complexité de ce spectre par rapport aux spectres des dérivés diméthyliques.

Composé n° 15 : Méthyl-1 vinyl phosphate diéthylique (fig. 6-b)

En utilisant les processus probables de formation des ions métastables, nous suggérons le schéma de décomposition de l'ion moléculaire suivant :



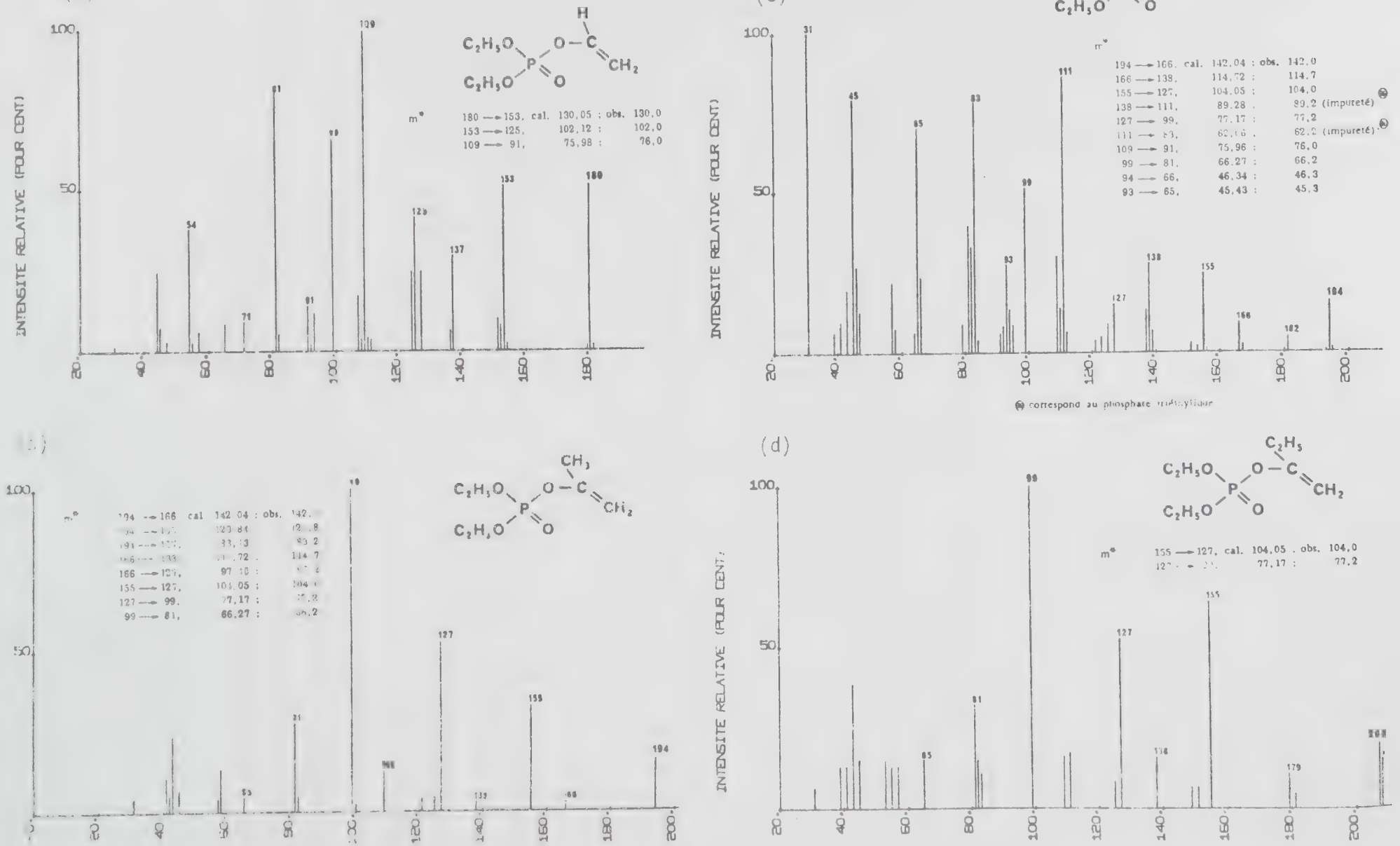

(a)
INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
m*
180 → 153, cal. 130,05 ; obs. 130,0
153 → 125, 102,12 : 102,0
109 → 91, 75,98 : 76,0
(c)
E + Z
m*
194 → 166, cal. 142,04 ; obs. 142,0
166 → 138, 114,72 : 114,7
155 → 127, 104,05 : 104,0
138 → 111, 89,28 : 89,2 (impureté) ⊛
127 → 99, 77,17 : 77,2
111 → 83, 62,06 : 62,2 (impureté) ⊛
109 → 91, 75,96 : 76,0
99 → 81, 66,27 : 66,2
94 → 66, 46,34 : 46,3
93 → 65, 45,43 : 45,3
⊛ correspond au phosphate triéthylique
(b)
m*
194 → 166 cal 142,04 : obs. 142,
166 → 138, 114,72 : 114,7
155 → 127, 104,05 : 104,0
127 → 99, 77,17 : 77,2
99 → 81, 66,27 : 66,2
(d)
m*
155 → 127, cal. 104,05 . obs. 104,0
127 → 99, 77,17 : 77,2

Figure 6

Composé n° 16 : Méthyl-2 vinyl phosphate diéthylique (fig. 6-c)

Les deux isomères géométriques E et Z n'ont pas été séparés. On peut constater, par ailleurs, la présence de triéthylphosphate.

Le processus de fragmentation peut être schématisé de la façon suivante :

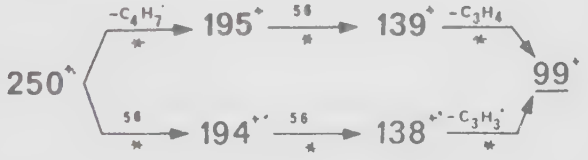
Composé n° 17 : Ethyl-1 vinyl phosphate diéthylique (fig. 6-d)

Cet échantillon contient également quelques impuretés. Nous pouvons néanmoins schématiser son processus de fragmentation :

III - 3 - Dérivés di n-butyliques

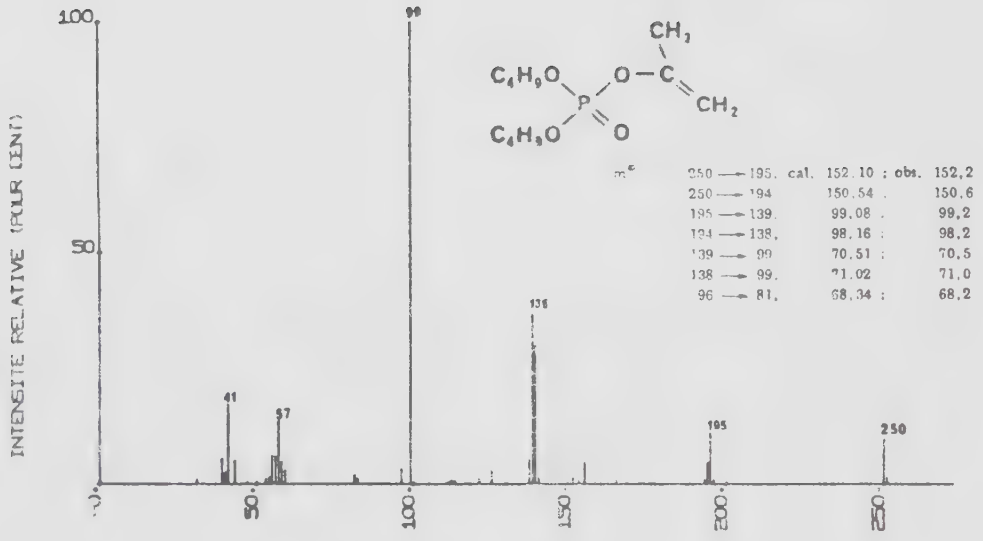
Composé n° 18 : Méthyl-1 vinyl phosphate di n-butylique (fig. 7-a)

Le pic de base est constitué par l'ion m/e 99, comme dans le cas du dérivé diéthylique :

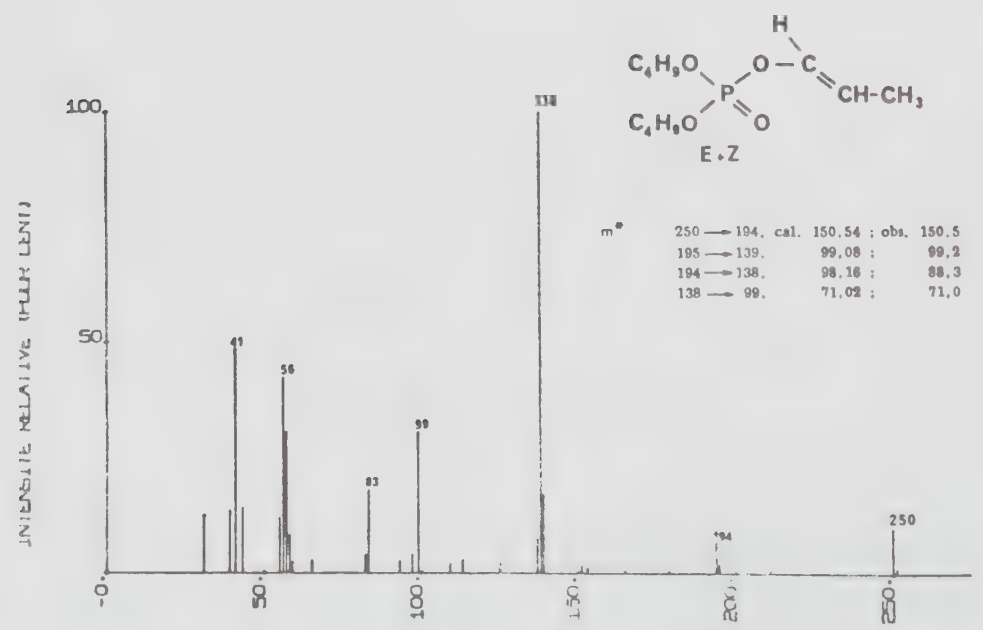


Composé n° 19 : Méthyl-2 vinyl phosphate di n-butylique (fig. 7-b)

Les deux isomères géométriques E et Z n'ont pas été séparés. Qualitativement, ce spectre correspond à celui du méthyl-1. Par contre, quantitativement, nous notons des différences importantes.


INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
0
99
138
41
57
195
250
50
100
150
200
250
C_4H_9O
C_4H_9O
P
O
O—C
CH_2
CH_3
m*
250 → 195. cal. 152.10 ; obs. 152,2
250 → 194 150.54 . 150,6
195 → 139. 99.08 . 99,2
194 → 138. 98.16 : 98,2
139 → 99 70.51 : 70,5
138 → 99. 71.02 71,0
96 → 81. 68.34 : 68,2

(a)


INTENSITE RELATIVE (POUR CENT)
100
50
0
138
41
56
99
83
194
250
50
100
150
200
250
C_4H_9O
C_4H_9O
P
O
O—C
H
CH-CH_3
E+Z
m*
250 → 194. cal. 150.54 ; obs. 150.5
195 → 139. 99.08 : 99,2
194 → 138. 98.16 : 98,3
138 → 99. 71.02 : 71,0

(b)

Figure 7

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

A partir des résultats obtenus, il est possible d'effectuer une étude comparative afin de déterminer quels sont les principaux types de fragmentation.

IV - 1 - Dérivés diméthyliques

Nous avons rassemblé dans le tableau II l'intensité relative des principaux fragments.

Nous ne tiendrons pas compte du vinylphosphate diméthylique car nous observons une décomposition thermique de l'échantillon.

IV - 1-1 - Effet de l'isomérie géométrique

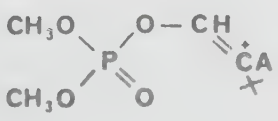
Le couplage chromatographie phase vapeur-spectrométrie de masse, nous a permis de séparer les isomères Z et E et d'en effectuer les spectres de masse dans le cas des composés 2, 7 et 8.

NATALIS (40) a étudié par spectrométrie de masse des alcènes aliphatiques et des cycloalcènes. Il a pu montrer qu'il était possible de distinguer l'isomère cis de l'isomère trans, en effectuant des mesures d'abondance relative d'ions moléculaires ou fragments, ainsi que des mesures de potentiel d'ionisation ou de potentiel d'apparition.

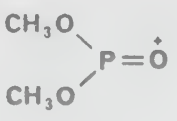
En ce qui nous concerne, il est difficile de tirer des conclusions. En effet, les mesures d'intensité relative ont été effectuées dans un état "dynamique" et la pression dans la source du spectromètre de masse n'est pas rigoureusement constante en couplage CPV-SM.

IV - 1-2 - Dérivés chlorés 2 et 3

Les dérivés chlorés 2 et 3 présentent des spectres assez différents des autres composés.
En effet, les espèces ioniques importantes proviennent de la rupture simple d'une liaison :

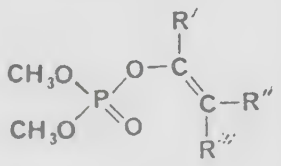


A = H m/e 151
A = Cl m/e 185



m/e 109

TABLEAU II - Intensités relatives des principaux fragments dans le cas des vinylphosphates diméthyliques

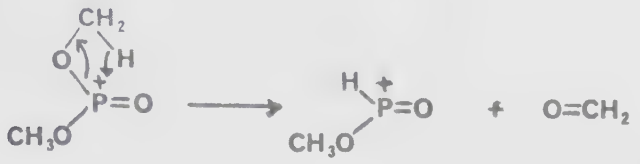


N°	1(*)	2 Z	2 E	3	4	6 E	7 Z	7 E	8 Z	8 E	13	12
R'	H	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	CH_3	CH_2CH_2	C_6H_5
R''	H	H	Cl	Cl	H	Br	H	CH_3	H	CH_3	CH_2CH_2	H
R'''	H	Cl	H	Cl	H	H	CH_3	H	CH_3	H	H	H
Fragments — M / m/e	152	186	186	220	244	166	166	166	180	180	206	228
M^+	1,6	3,7	3,3	7,2	1,5	13,9	43,8	40,0	9,6	9,6	33,0	31,0
M-X(**)	0,8	100,0	100,0	23,3	63,4	-	6,7	1,3	-	-	-	-
$(CH_3O)_2P(OH)_2$ 127	-	-	-	-	100,0	100,0	32,3	37,5	100,0	100,0	100,0	
$(CH_3O)_2PHOCl$ 145	-	1,0	0,9	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-
? 113	3,6	2,9	1,9	2,2	1,5	2,8	18,5	16,9	2,1	1,9	4,0	3,5
$(CH_3O)_2POH$ 110	2,0	-	-	-	-	-	100,0	100,0	4,8	4,8	4,2	-
$(CH_3O)_2PO$ 109	9,6	71,1	74,1	100,0	65,5	27,4	51,5	64,1	17,9	14,8	15,0	-
CH_3OPOOH 95	3,2	4,2	3,5	1,4	10,8	8,0	25,4	28,8	5,2	4,6	2,2	3,2
CH_3OPOHH 80	4,8	-	-	-	-	-	15,4	15,6	1,1	1,1	12,5	-
CH_3OPOH 79	8,4	18,0	17,4	11,9	12,7	3,9	23,8	23,1	2,9	2,6	21,0	-
? 54	-	-	-	-	-	-	18,5	16,3	2,2	2,9	2,3	-
HPOH 49	3,2	4,8	5,2	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
PO 47	4,0	8,9	7,4	6,4	6,2	1,3	6,9	7,5	1,3	1,2	1,2	2,0
$P + CH_3O$ 31	100,0	3,4	2,6	2,1	8,5	0,5	3,6	3,9	0,9	0,7	0,5	0,4
OR	-	-	-	-	-	0,4	11,5	11,6	0,5	0,5	-	-

(*) Décomposition thermique

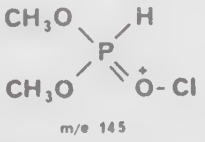
(**) X = H ou Cl ou Br.

Ces composés donnent difficilement des ions de réarrangement. Ainsi, l'ion m/e 79 est formé à partir de l'ion m/e 109, par réarrangement d'un atome d'hydrogène avec élimination d'une molécule de formaldéhyde.



m/e 109 m/e 79

Signalons la présence de l'ion m/e 145 de formule brute $C_2H_7PO_3Cl$, dont l'importance croît légèrement du composé 2E au composé 2Z, et fortement du composé 2Z au composé 3. La structure de cet ion peut être la suivante :



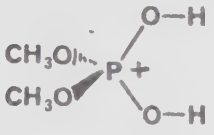
m/e 145

IV - 1-3 - Cas des dérivés 4 à 13

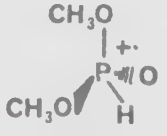
Nous ne tiendrons pas compte du dérivé 12 dont les principaux fragments ne sont pas constitués par des ions organophosphorés.

Dans les autres cas, nous constatons la formation d'espèces ioniques importantes provenant du réarrangement d'un ou deux atomes d'hydrogène.

Les deux ions les plus caractéristiques ont la structure suivante :



m/e 127



m/e 110

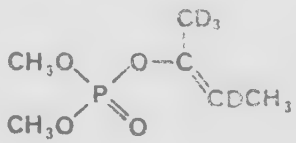
L'ion m/e 127 est formé par migration de deux atomes d'hydrogène de l'enchaînement énolique sur les deux atomes d'oxygène du groupement phosphate, avec départ de l'ion radical correspondant, ce que nous avons pu montrer grâce à la synthèse du composé deutérié 5.

L'ion m/e 110 est formé par migration d'un seul atome d'hydrogène de l'enchaînement énolique sur l'atome de phosphore.

La formation de ces deux ions dépend essentiellement de la nature des substituants sur l'enchaînement énolique, comme le montre le tableau ci-dessous :

m/e	Composés						
	4	6E	7Z	7E	8Z	8E	13
127	100,0	100,0	32,3	37,5	100,0	100,0	100,0
110	-	-	100,0	100,0	4,8	4,8	4,2

Afin de déterminer l'origine des protons qui migrent, nous avons synthétisé le composé deutérié suivant :



L'analyse en spectrométrie de masse montre un motif moléculaire aux masses : 184, 183 et 182 qui correspondent à trois pics moléculaires. Les mesures de masse nous ont donné les formules brutes suivantes :

m/e 184 : $C_6H_9D_4O_4P$ n° 11

m/e 183 : $C_6H_{10}D_3O_4P$ n° 10

m/e 182 : $C_6H_{11}D_2O_4P$ n° 9

Il semble que chaque molécule donne un pic correspondant à un phénomène de double réarrangement aux masses 129, 128 et 127 (schéma I) :

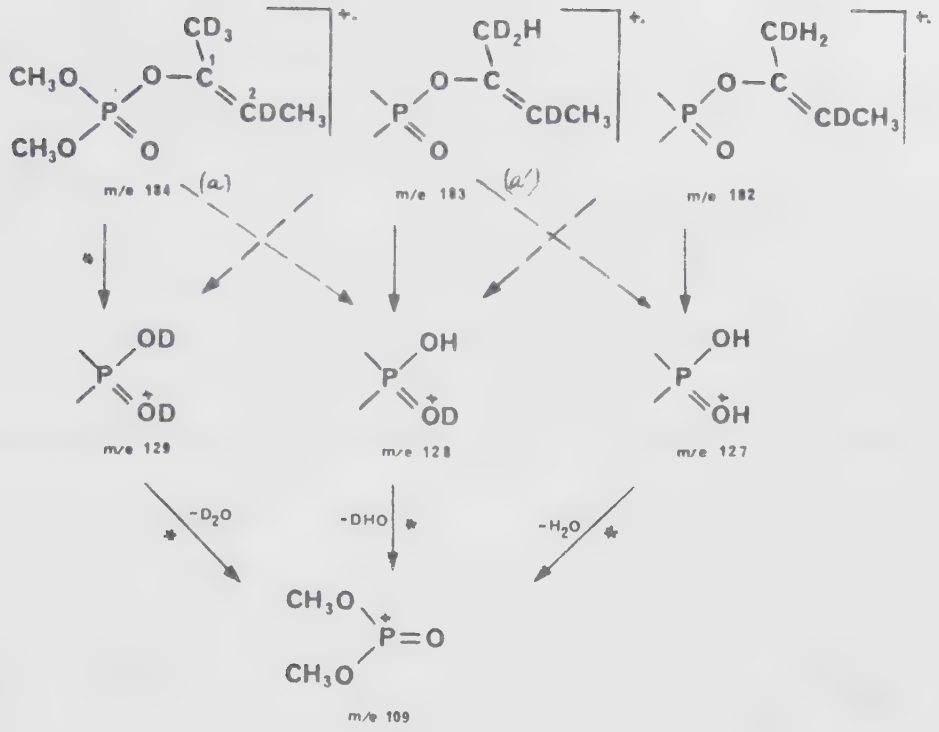


Schéma I

Ces résultats semblent indiquer que les hydrogènes qui migrent, proviennent principalement du groupement méthyle en position 1, compte tenu des intensités relatives des masses 127, 128 et 129 :

m/e	Composés	
	9Z, 10Z, 11Z	9E, 10E, 11E
127	24,0	17,0
128	70,0	68,5
129	100,0	100,0

Toutefois, l'intensité relativement importante du pic m/e 127, laisse supposer que les hydrogènes du méthyle en position 2 peuvent migrer (flèche(a) et (a') schéma I).

Ce phénomène s'observe d'ailleurs dans le cas du composé 7 où m/e 127 ∿ 35 %.

Seule une étude statistique, par deutériation successive des hydrogènes, permettrait de déterminer la proportion des atomes d'hydrogène qui se déplacent.

En définitive, lorsque l'enchaînement énolique comporte des groupements alcoyles sur les carbones 1 et 2, ce sont essentiellement les atomes d'hydrogène du groupement alcoyle en position 1 qui migrent. En l'absence de groupement alcoyle en position 1, ce sont les atomes d'hydrogène du groupement alcoyle en position 2 qui conduisent à un simple ou un double réarrangement. En l'absence de groupement alcoyle en 1 et 2, on a essentiellement perte de l'enchaînement énolique sans réarrangement.

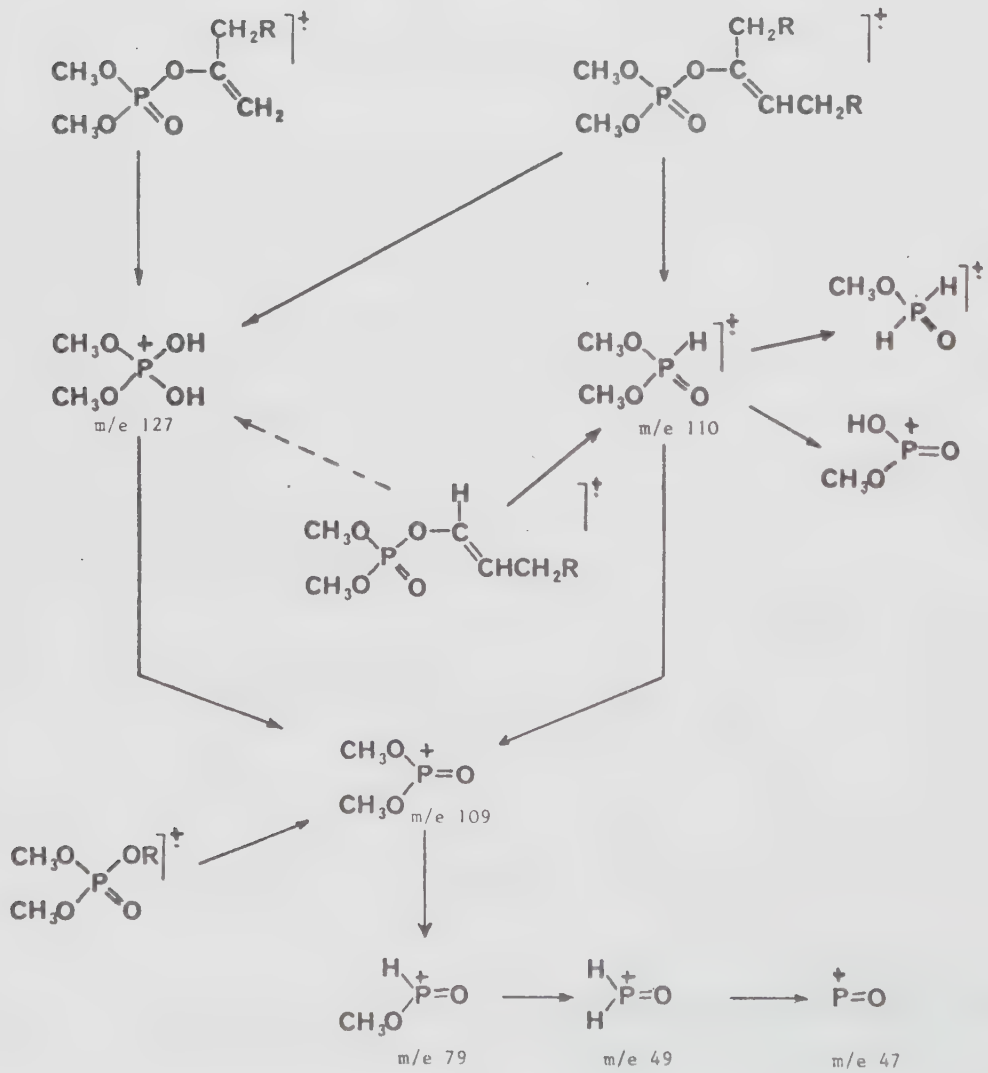


Schéma II

La formation de l'ion radical m/e 110 peut très bien s'expliquer par un transfert à 6 centres, classique dans les réarrangements de Mc LAFFERTY(36), (schéma III) :

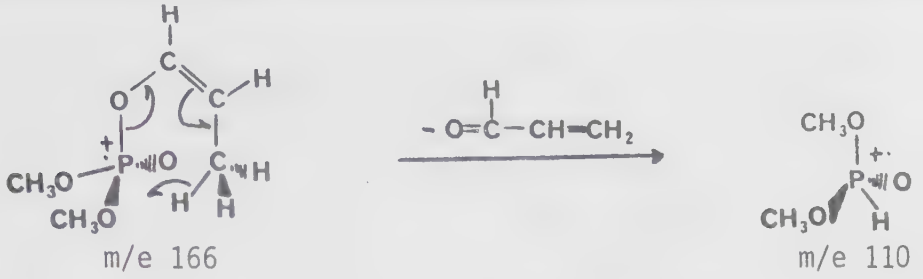


Schéma III

De la même manière, il est possible de justifier l'ion m/e 127 (schéma IV) :

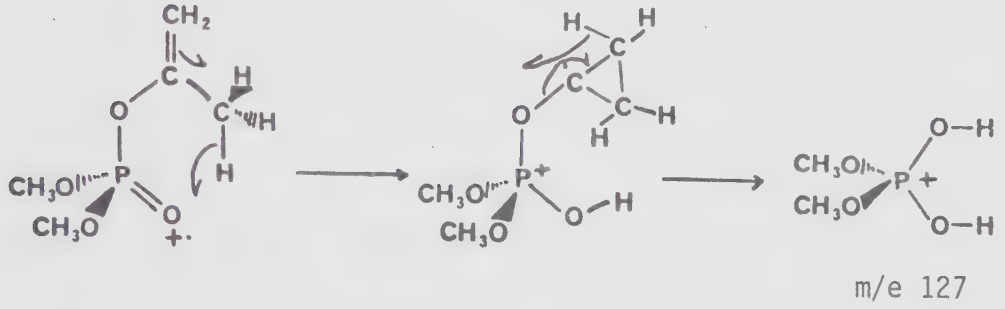


Schéma IV

IV - 2 - Dérivés diéthyliques

Ces composés présentent des spectres bien plus complexes que les dérivés diméthyliques correspondants. D'une manière générale, l'ion moléculaire conduit à plusieurs processus de décomposition.

Le tableau III tient compte des fragments caractéristiques observés pour ces composés, en fonction de leur intensité relative.

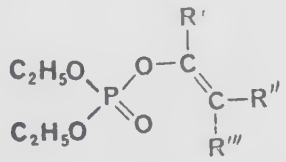
Nous pouvons constater deux processus de décomposition :

a) réarrangement d'atomes d'hydrogène des groupements alcoyles ;

b) réarrangement d'atomes d'hydrogène de l'enchaînement énolique.

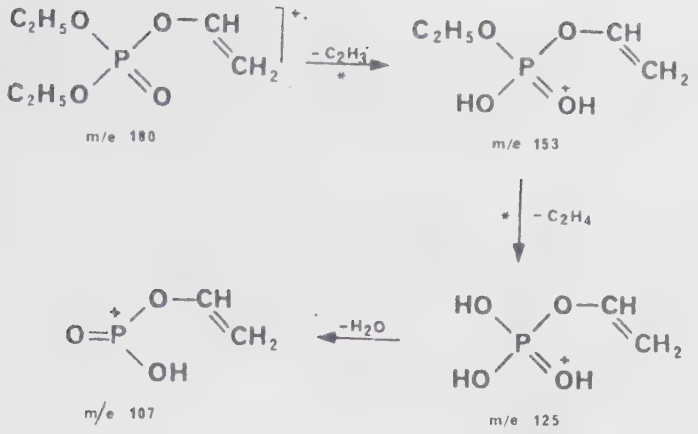
Dans le cas du composé 14, la longueur du groupement vinylique est insuffisante pour donner des phénomènes de réarrangement. Par contre, le groupement éthoxy permet le réarrangement de deux atomes d'hydrogène pour conduire au processus de fragmentation suivant :

TABLEAU III - Intensités relatives des principaux fragments dans le cas des vinylphosphates diéthyliques



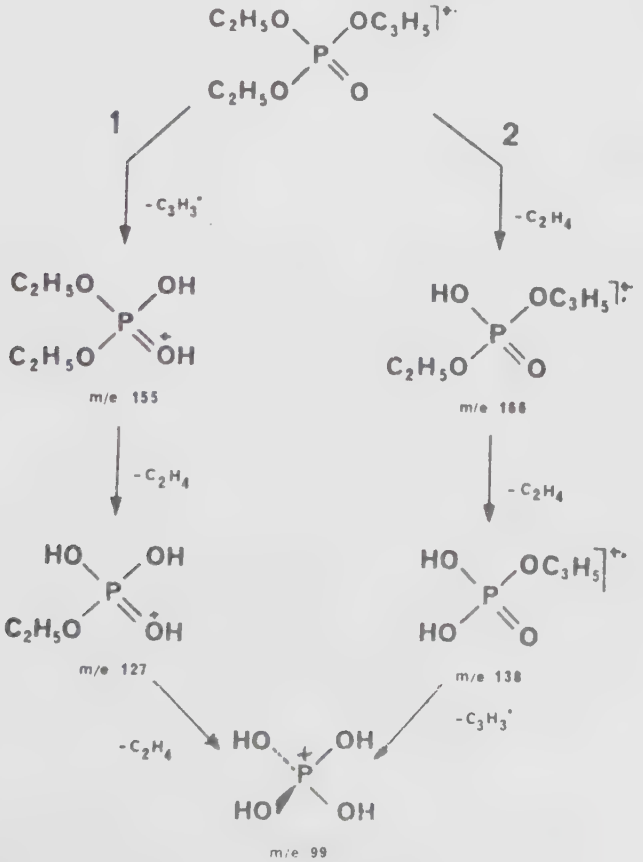
N°	14	15	16(Z+E)(*)		17
R'	H	CH_3	H		C_2H_5
R''	H	H	H	CH_3	H
R'''	H	H	CH_3	H	H
Fragments — M / m/e	180	194	194		208
M^+	51,2	15,6	15,8		14,9
M - H	1,7	-	0,5		20,2
M - C_2H_5	179	-	-	-	10,6
$C_2H_5O(HO)P(O)OR$	166	-	2,6	9,1	-
$(C_2H_5O)_2P(OH)_2$	155	-	32,5	24,2	63,8
$(C_2H_5O)(HO)P(OH)C_2H_3O$	153	51,2	-	1,9	-
$C_2H_5O(O)P(O)OC_2H_5$	151	10,0	-	2,7	6,3
$(HO)_2P(O)OC_2H_5$	138	-	2,6	27,3	16,0
$(C_2H_5O)_2PO$	137	29,3	-	13,3	-
$C_2H_5OP(OH)_2$	127	24,4	52,6	14,8	52,1
$(HO)_3POC_2H_5$	125	41,5	3,9	8,8	8,5
$(HO)_2P(O)OC_2H_5$	124	24,4	-	-	-
$C_2H_5O(H)P(OH)_2$	111	3,7	1,0	85,9	17,0
$C_2H_5O(OH)PO$	109	100,0	12,3	29,7	15,9
$OP(OH)OC_2H_5$	107	17,1	-	-	-
$P(OH)_4$	99	65,9	100,0	50,8	100,0
H_4PO_3	83	-	-	78,1	10,6
$OP(OH)_2$	81	80,5	27,3	39,4	31,9

(*) On observe une décomposition thermique.



Un second processus correspond au départ du groupement $-OCH=CH_2$, puis de deux molécules d'éthylène :

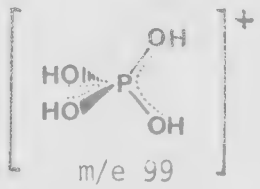
Dans le cas des composés 15 et 16, deux processus de fragmentation sont nécessaires pour justifier l'ensemble des résultats (schéma V).



Le phénomène de double réarrangement est prédominant pour le composé 15 (processus 1, schéma V). Nous avons déjà constaté ce phénomène dans le cas des phosphates d'énols diméthyliques.

Le spectre de masse du composé 17 est comparable à celui du composé 15.

Il est à remarquer que l'ion m/e 99 est caractéristique de ces quatre composés.

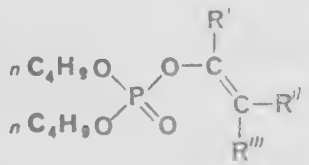


m/e 99

IV - 3 - Dérivés di n-butyliques

Les intensités relatives des fragments importants des dérivés di n-butyliques sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV - Intensités relatives des principaux fragments dans le cas des vinylphosphates di n-butyliques



N°	18	19Z	19E
R'	CH_3	H	H
R"	H	H	CH_3
R"	H	CH_3	H
Fragments M / m/e	250	250	
M^+	250	9,4	9,6
$C_4H_9O(HO)_2POC_3H_5$	195	10,9	1,9
$C_4H_9O(HO)P(O)C_3H_5$	194	4,7	6,8
$(HO)_3POC_3H_5$	139	29,8	16,9
$(HO)_2P(O)OC_3H_5$	138	37,2	100,0
$(HO)_4P$	99	100,0	30,4
C_4H_9	57	13,4	30,4
C_4H_8	56	6,0	42,2
C_3H_5	41	17,0	48,4

Comme nous l'avons constaté dans les cas précédents, nous observons des différences entre le composé 18 qui comporte un groupement méthyle sur le carbone 1 de l'enchaînement énolique, et le composé 19.

Il s'en suit que le processus 1 (schéma VI) est prioritaire pour le composé 18, tandis que le processus 2 l'est pour le composé 19.

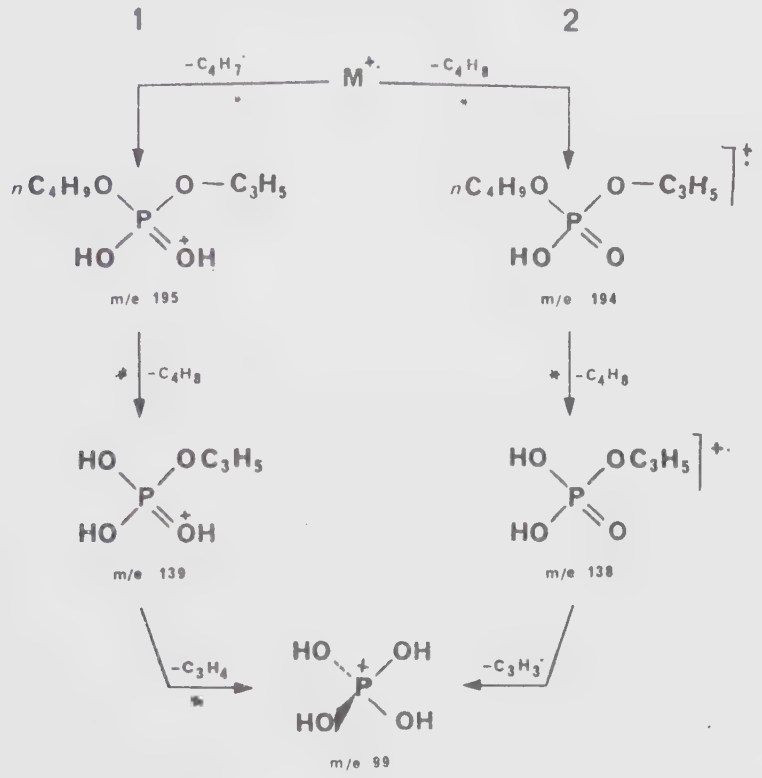


Schéma VI

V - CONCLUSION

L'introduction d'un groupement vinylique en α d'un groupement phosphate, perturbe sensiblement le comportement de telles molécules en spectrométrie de masse. Les remarques suivantes peuvent être faites :

- Dans le cas des phosphates énoliques diméthyliques, à côté de la perte, dans un premier stade, du groupement énolique, il est possible d'observer des phénomènes de double réarrangement d'hydrogène ou de simple réarrangement, le premier étant majoritaire lorsque l'on a un groupement alcoyle sur le carbone 1, le second l'est lorsqu'il n'y a pas de groupement alcoyle en position 1. La perte des groupements méthoxy est plus difficile et est un phénomène secondaire.

- Dans le cas des phosphates énoliques diéthyliques et di n-butyliques, la perte de molécules d'éthylène ou de butène-1 devient prépondérante lorsque il n'y a pas de groupement alcoyle sur le carbone 1.

De nombreuses questions restent encore à résoudre sur un plan quantitatif. Plusieurs synthèses de composés deutériés permettraient d'effectuer une étude statistique des phénomènes de réarrangement, afin de déterminer la proportion des différents atomes qui participent au transfert.

VI - PARTIE EXPERIMENTALE

VI - 1 - Synthèse des molécules

La synthèse des molécules non deutériées a été décrite précédemment (chapitre A).

VI - 1-1 - Isopropényl(d_5)phosphate diméthylique 5 :

Il est obtenu en faisant réagir du triméthylphosphite sur la chloracétone perdeutériée (Réaction de Perkow (41)). Pour préparer la cétone chlorée, nous avons modifié le mode opératoire décrit par WYMAN et coll. (42).

- chloracétone(d_5) : Dans un ballon de 250 cm^3 équipé d'une agitation, d'un réfrigérant et d'une ampoule à verser, on place 4,212 g (0,066 mole) d'acétone(d_6) et 50 cm^3 de CCl_4 anhydre. On irradie le ballon avec une lampe U.V. et on ajoute goutte à goutte (1 heure) 8,95 g (0,066 mole) de SO_2Cl_2 en solution dans 30 cm^3 de CCl_4 anhydre. La température est maintenue à 25° C. On chasse ensuite le CCl_4 - Rdt = 85 %.

- Composé 5 : 3,1 g (0,025 mole) de triméthylphosphite sont placés dans un ballon de 100 cm^3 équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à verser et d'un agitateur. L'ensemble est maintenu sous atmosphère d'azote. On ajoute goutte à goutte 2,42 g (0,025 mole) de chloracétone perdeutériée en maintenant le milieu à 80-100° C.

RMN : ^1H : doublet à 3,85 10^{-6} (solvant CCl_4, ref T.M.S.) J = 11,5 Hz

^{31}P : heptuplet à 4,70 10^{-6} par rapport à H_3PO_4 à 85 % pris comme référence externe.

VI - 1-2 - Méthyl(d_3)-1 méthyl-2 vinyl d phosphate diméthylique 11

On prépare dans un premier temps la chloro-3 butanone-2 (43, 44), par action du SO_2Cl_2 sur la butanone-2. La deutériation de la cétone chlorée est effectuée dans D_2O en milieu basique, la réaction d'échange est suivie par RMN. On effectue ensuite la réaction de Perkow sur la chloro-3 butanone-2(d_4).

- Composés 9 - 10 et 11

On place dans une fiole de 100 cm^3 équipée d'une agitation magnétique, 15 cm^3 de D_2O, 0,5 g de Na_2O et 1,5 g (0,015 mole) de chloro-3 butanone-2. Au bout de 4 jours, le spectre RMN du ^1H indique que la presque totalité des protons en α et α' de la cétone sont échangés. On effectue ensuite la réaction de Perkow suivant le mode opératoire décrit pour obtenir le composé 5.

RMN ^1H : doublet à 3,85 10^{-6} (méthoxy) 6p, J = 11,5 Hz

massif à 2,01 10^{-6} (méthyle vinylique) 3p.

Le dosage par RMN indique 5 à 10 % de produit non deutérié (composés 9 et 10).

VI - 2 - Enregistrement des spectres

VI - 2-1 - Basse résolution

Les spectres de masse basse résolution de tous les composés étudiés ont été obtenus à partir du spectromètre de masse à double focalisation type AEI-GEC MS9 de la Faculté des Sciences de Saint-Jérôme. Température source : 120° C, pouvoir de résolution 1000, énergie électronique 12 et 70 eV, courant ionisant 40 et 100 µA.

VI - 2-2 - Haute résolution

Les spectres de masse haute résolution de tous les composés (sauf 1, 5, 6E, 16, 17 et 19) ont été réalisés sur le spectromètre de masse AEI-GEC type MS 902 de la Société Rhône-Progil (L.C.R. Decines) (*). Température source 80 à 120° C, pouvoir de résolution 10 000 (position "statique", énergie électronique 70 eV, courant ionisant 100 µA). Les mesures de masses à 10 000 de résolution ont été effectuées par la méthode du "Peak matching" (superposition). L'heptacosatributylfluoroamine a été utilisée comme étalon interne. La précision des mesures est de ± 10 ppm.

(*) Nous tenons à exprimer notre gratitude à la Société Rhône-Progil et à M. M. ETIENNE pour le travail considérable qu'il a effectué au cours de cette étude (45).

VI - 2-3 - Couplage C.P.V.-S.M.

Le couplage chromatographie en phase vapeur-spectrométrie de masse, a été effectué au L.C.R. de Décines de la Société Rhône-Progil avec le spectromètre de masse 902 et le chromatographe Perkin-Elmer 900. Température source 150° C, pouvoir de résolution 1000 (en position "dynamique"), énergie électronique 70 eV, courant ionisant 100 µA.

VII - B I B L I O G R A P H I E

(1) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS, "Mass Spectrometry of organic compounds", Holden-Day, San Francisco, 1967.

(2) H.R. HARLESS, Anal. Chem., 1961, 33, 1387.

(3) J.G. PRITCHARD, Org. Mass Spectrom., 1970, 3, 163.

(4) J.L. OCCOLOWITZ et G.L. WHITE, Anal. Chem., 1963, 35, 1179.

(5) A.A. SANDOVAL, H.C. MOSER et R.W. KISER, J. Amer. Chem. Soc., 1963, 67, 124.

(6) M. HALMANN et Y. KLEIN, J. Chem. Soc., 1964, 4324.

(7) A. QUAYLE, Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London, 1959, pp 365-383.

(8) F.W. Mc LAFFERTY, Anal. Chem., 1956, 28, 306.

(9) D.A. BAFUS, E.J. GALLEGOS et R.W. KISER, J. Phys. Chem., 1966, 70, 2614.

(10) W.J. Mc MURRAY, S.R. LIPSKY, C. ZIOUDROU et G.L. SCHMIR, Org. Mass. Spectrom., 1970, 3, 1031.

(11) J.L. OCCOLOWITZ et J.M. SWAN., Austral. J. Chem., 1966, 19, 1187.

(12) T. NISHIWAKI, Tetrahedron, 1966, 22, 1383.

(13) H. BUDZIKIEWICZ et Z. PELAH, Monatsh., 1966, 96, 1739.

(14) T. NISHIWAKI, Tetrahedron, 1967, 23, 2181.

(15) WHELAN et JOHANNESSEN, Aust. J. Chem., 1971, 24, 887.

(16) P. HAAKE et P.S. OSSIP, Tetrahedron, 1968, 24, 565.

(17) P. HAAKE, M.J. FREARSON et C.E. DIEBERT, J. Org. Chem., 1969, 34, 788.

(18) R.G. GILLIS et G.J. LONG, Org. Mass Spectrom., 1969, 2, 1315.

(19) M. HALMANN, J. Chem. Soc., 1962, 3270.

(20) J. FISCHLER et M. HALMANN, J. Chem. Soc., 1964, 31.

(21) Y. WADA et R.W. KISER, J. Phys. Chem., 1964, 68, 2290.

(22) M. HALMANN et Y. KLEIN, Advances in Mass Spectrometry, 1966, 3, 267.

(23) Y. WADA et R.W. KISER, Inorg. Chem., 1964, 3, 174.

(24) D.H. WILLIAMS, R.S. WARD et R.G. GOOKS, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 966.

(25) G.M. BOGOLYUBOV, V.F. PLOTNIKOV, V.M. IGNAT'EV et B.I. IONIN, J. of General Chem. of the USSR, 1971, 41, 510.

(26) R.G. COOKS, R.S. WARD, D.H. WILLIAMS, M.A. SHAW et J.C. TERBY, Tetrahedron, 1968, 24, 3289.

(27) R.T. APLIN, A.R. HANDS et J.H. MERCER, Org. Mass Spectrom., 1969, 2, 1017.

(28) E.D. BERGMANN, M. RABINOVITZ, C. LIFSHITZ, D. SHAPIRO et I. AGRANAT, Org. Mass Spectrom., 1970, 4, 89.

(29) L. TOKES et C.K. WONG, Org. Mass Spectrom., 1970, 4, 59.

(30) G.M. BOGOLYUBOV, L.I. ZUBTSOVA, N.N. GRISHIN, N.A. RAZUMOVA et A.A. PETROV, J. of General Chem. of the USSR, 1971, 41, 520.

(31) R.G. COOKS et A.F. GERRARD, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1327.

(32) I. GRANOTH, A. KALIR, Z. PELAH et E.D. BERGMANN, Org. Mass Spectrom., 1970, 3, 1359.

(33) R.B. KINGS, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1412.

(34) C.E. BRION et N.L. PADDOCK, J. Chem. Soc. (1), 1968, 388.

(35) C.D. SCHMULBACH, A.G. COOK et V.R. MILLER, Inorg. Chem., 1968, 7, 2643.

(36) F.W. Mc LAFFERTY, "Interpretation of Mass Spectra", Benjamin, inc., 1967.

(37) F.W. Mc LAFFERTY et M.C. HAMMINGS, Chem. Ind., 1958, 1366.

(38) C.D. DJERASSI et C. FENSELAU, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 5756.

(39) F.W. Mc LAFFERTY, Anal. Chem., 1959, 31, 82.

(40) P. NATALIS, "Mass Spectrometry", Academic Press, London 1965, Ed. R.I. READ p. 379.

(41) F.W. LICHTENTHALER, Chem. Rev., 1961, 61, 607.

(42) D.P. WYMAN et P.R. KAUFMAN, J. Org. Chem., 1964, 29, 1956.

(43) CURD et ROBERTSON, J. Chem. Soc., 1933, 717.

(44) FIERENS, Bull. Soc. Chim. Belge, 1955, 64, 772.

(45) M. ETIENNE, D.E.S. Marseille, 1972.

F - ETUDE ET DISCUSSION DU MECANISME DE LA REACTION DE PERKOW

I - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE PERKOW

I - 1 - Introduction

I - 2 - Résultats

I - 2 - 1 - Influence de la température

I - 2 - 2 - Influence du solvant

I - 2 - 3 - Influence de l'acide acétique

I - 2 - 4 - Influence de la triéthylamine

I - 2 - 5 - Influence du groupement alcoyle du phosphite

I - 3 - Discussion des résultats

I - 4 - Conclusion

I - 5 - Partie expérimentale

I - 6 - Bibliographie

II - STEREOSELECTIVITE DE LA REACTION DE PERKOW - DISCUSSION DU MECANISME

II - 1 - Introduction

II - 2 - Généralités

II - 3 - Résultats expérimentaux

II - 3 - 1 - Cas des aldéhydes α-halogénés

II - 3 - 2 - Cas des méthylcétones α-halogénées

II - 3 - 3 - Cas des phénylcétones α-halogénees.

II - 4 - Discussion des résultats

II - 4 - 1 - Position de l'état de transition sur le chemin réactionnel

II - 4 - 2 - Conformations des composés carbonylés α-halogenes

II - 4 - 3 - Stéréosélectivité de la réaction

II - 5 - Conclusion

II - 6 - Partie expérimentale

II - 7 - Bibliographie

I - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE PERKOW

I - 1 - Introduction

Les études concernant le mécanisme de la réaction de Perkow sont ambigües (1 à 6). Les auteurs ne sont pas d'accord en particulier sur la localisation de l'attaque par le phosphite sur le dérivé halogéné.

On peut envisager d'une façon très générale quatre centres d'attaque du nucléophile (schéma I) :

1) Attaque sur le carbone porteur de l'halogène, pouvant conduire :
- soit au β-cétophosphonate (réaction de Arbuzov)
- soit au vinylphosphate suivant un réarrangement intramoléculaire du sel de β-cétophosphonium en sel d'énolphosphonium.

2) Attaque sur l'oxygène du carbonyle,

3) Attaque sur le carbone du carbonyle pouvant donner :
- soit l'α-époxyphosphonate qui, à notre connaissance, n'a pas été isolé avec les oxycarbonyles. Nous avons toutefois obtenu avec les thiocarbonyles un phosphonothiairanne (7) ;
- soit le vinylphosphate suivant un réarrangement intramoléculaire.

4) Attaque sur l'halogène conduisant à un énolate d'halophosphonium qui se réarrange pour conduire au vinylphosphate.

Lorsque nous avons entrepris ce travail, aucune étude cinétique de la réaction n'avait été effectuée. Ce n'est que récemment que ARCORIA (8) et BOROWITZ (9) ont publié leurs résultats, venant compléter les nôtres.

Nous avons limité notre étude à trois cétones α-chlorées:

- 1) l'α-chloroacétophénone 1
- 2) l'α-chlorocyclohexanone 2
- 3) la monochloracétone 3.

Notre choix s'est porté sur ces trois cétones pour les raisons suivantes :

- Les composés 1 et 2 ne conduisent qu'aux phosphates énoliques,
- Le composé 2 a approximativement la même vitesse de réaction que son homologue bromé (10),
- Le composé 3 conduit à un mélange de β-cétophosphonate et de vinylphosphate.

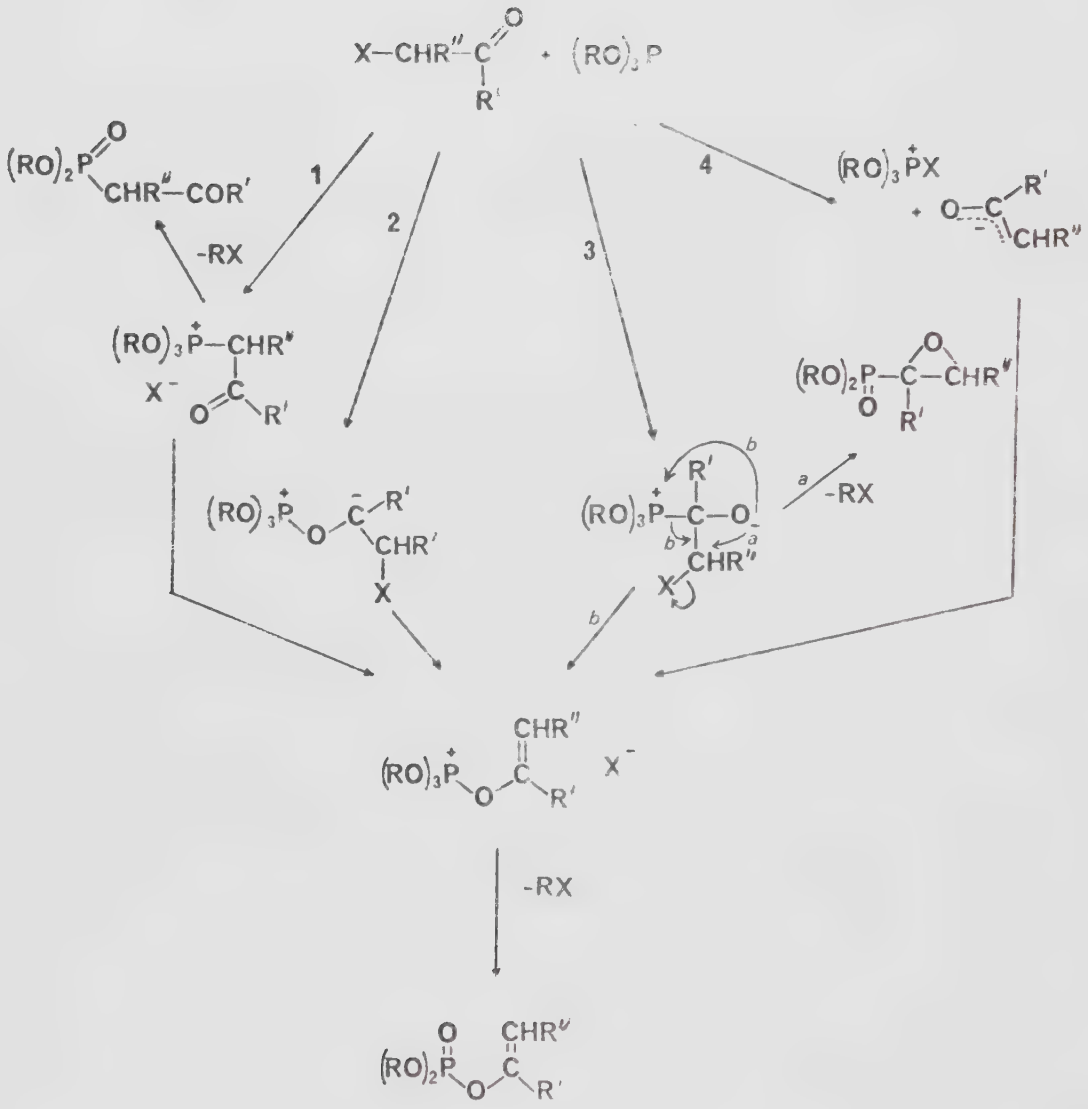


Schéma I

Nous avons utilisé, par ailleurs, trois phosphites :

- 1) le triméthylphosphite 4
- 2) le triéthylphosphite 5
- 3) le tri n-butylphosphite 6.

Nous avons étudié l'influence de la température, des solvants, de l'acide acétique et de la triéthylamine.

I - 2 - Résultats

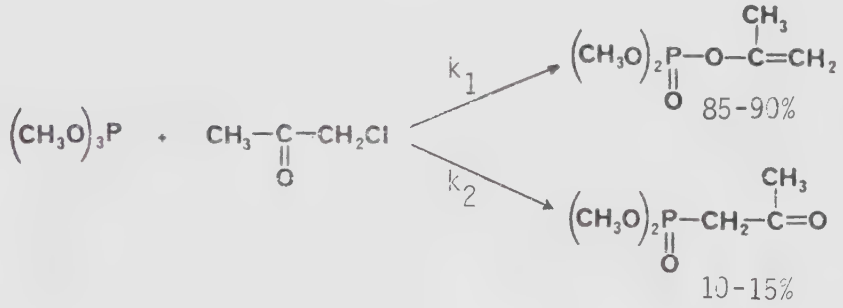
Pour les cétones 1 et 2, les cinétiques ont été déterminées en U.V., alors que pour la cétone 3, elles ont été déterminées en résonance magnétique nucléaire.

La réaction est du premier ordre par rapport à la cétone α-chlorée et au phosphite. La vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$v = k \left[\text{trialcoylphosphite}\right]\left[\text{cétone } \alpha\text{-chlorée}\right]$$

Nous avons rassemblé dans le tableau I quelques valeurs de la constante k, pour différentes concentrations du phosphite 4 et de la cétone 1, dans le dioxanne.

Le seul produit formé lorsque l'on utilise les cétones 1 et 2, est le phosphate énolique correspondant. Dans le cas de 3, les concentrations sont corrigées pour tenir compte de la formation du β-cétophosphonate (10 à 15 %):



I - 2 - 1 - Influence de la température

Les mesures ont été faites à différentes températures (40 à 60° C). (tableaux III, IV, et VI). Nous avons calculé les paramètres d'activation correspondants. On peut remarquer que l'énergie d'activation varie de 5,3 à 13,5 kcal et que l'entropie d'activation est fortement négative (-30 à -60 u.e.).

TABLEAU I

Action du triméthylphosphite 4 sur la cétone 1, dans le dioxanne

Température : 40,0°C

$[C_6H_5COCH_2Cl]$ (M)	$[(CH_3O)_3P]$ (M)	10^5 k ($M^{-1}s^{-1}$)
0,4973	4,206	2,92 ± 0,02
0,4875	2,103	2,93 ± 0,01
0,0487	0,2103	2,91 ± 0,04
0,4973	0,2103	2,94 ± 0,02

TABLEAU II

Influence du solvant sur la réaction du phosphite 4 avec la cétone 1

Concentration initiale : $[(CH_3O)_3P]$: 2,103 M.

$[C_6H_5COCH_2Cl]$: 0,4973 M.

Température : 55,1°C

Solvant	Constante diélectrique	10^5k ($M^{-1}s^{-1}$)
Dioxanne	2,21	7,92 ± 0,02
Chlorobenzène	4,65	11,12 ± 0,03
Acétone (*)	20,7	1,22 ± 0,04
Méthanol (**)	32,6	113,4 ± 4,2
Acétonitrile	37,5	13,44 ± 0,02

(*) Concentration initiale $[(CH_3O)_3P]$ = 4,206 M, $[C_6H_5COCH_2Cl]$ = 2,486 M

(**) Concentration initiale $[(CH_3O)_3P]$ = 0,4206 M, $[C_6H_5COCH_2Cl]$ = 0,0497 M

TABLEAU III - Influence de la température et du solvant - Paramètres d'activation pour la réaction du phosphite 4 sur la cétone 1 - Concentration initiale : $\left[(CH_3O)_3P\right]$ = 4,206 M $\left[C_6H_5COCH_2Cl\right]$ = 0,4973 M

Conditions opératoires		$10^5 k$ ($M^{-1}s^{-1}$)	Paramètres d'Activation		
Solvant	Température (°C)		Ea (*) (kcal. M^{-1})	$\Delta H^{\neq}$ (*) (kcal. M^{-1})	$\Delta S^{\neq}$ (**) (u.e.)
Dioxanne	40,0	2,94 ± 0,02	13,5	12,89	- 38,2
	45,0	3,99 ± 0,02			
	50,0	5,68 ± 0,03			
	55,1	7,92 ± 0,02			
Acétonitrile	45,0	7,43 ± 0,01	12,0	11,45	- 41,5
	45,0	7,45 ± 0,01			
	50,0	9,88 ± 0,02			
	55,1	13,44 ± 0,02			

(*) Déterminées par la méthode des moindres carrés ± 1,0 kcal

(**) idem ± 4 u.e.

I - 2-2 - Influence du solvant

L'influence des solvants a été abordée dans le cas particulier du chlorure de phenacyle 1 (tableau II). On remarque que la constante de vitesse est peu modifiée en fonction de la constante diélectrique du milieu.

Elle passe, en effet, de 7,92 dans le dioxanne à 13,44 dans l'acétonitrile. Dans le méthanol, la vitesse augmente considérablement alors que dans l'acétone elle diminue.

I - 2-3 - Influence de l'acide acétique

L'acide acétique augmente la vitesse de la réaction de l'α-chlorocyclohexanone 2 sur le phosphite 4 (tableau V). La variation de la constante de vitesse,en fonction de la concentration en acide acétique,est linéaire dans le domaine de concentration considéré. Si on utilise des concentrations plus élevées en acide, on constate un écart à la linéarité qui peut s'expliquer par une réaction entre le phosphite et l'acide acétique.

I - 2-4 - Influence de la triéthylamine

La triéthylamine diminue la vitesse de la réaction de l'α-chlorocyclohexanone 2 sur le phosphite 4 (tableau VI). La variation de la constante de vitesse,en fonction de la concentration en amine,est linéaire dans le domaine de concentration considéré.

I - 2-5 - Influence du groupement alcoyle du phosphite

Le fait de changer le groupement alcoyle du phosphite fait varier la constante de vitesse de la réaction avec l'α-chlorocyclohexanone 2 (tableaux IV et VIII). La constante de vitesse augmente dans l'ordre du pouvoir nucleophile de ces groupements, qui est : $CH_3 < C_2H_5 < nC_4H_9$.

I - 3 - Discussion des résultats

L'acide acétique catalyse la réaction. Ce phenomène a déjà éte observé par OGATA (19 à 22) dans le cas de la réaction de composé α-dicarbonylé sur les phosphites. Il est en faveur d'une attaque du phosphite sur le carbone du carbonyle. Il est possible, en effet, d'envisager, à de telles concentrations, la formation de liaisons hydrogènes avec l'oxygène du carbonyle (26).

TABLEAU IV - Influence de la température et Paramètres d'activation pour la réaction des trialcoylphosphites 4, 5 et 6 sur la cétone 2

Conditions opératoires				$10^5 k$ ($M^{-1}s^{-1}$)	Paramètres d'activation		
R	Concentration initiale (M)		Température (°C)		Ea (kcal. M^{-1}) (*)	$\Delta H^{\neq}$ (kcal M^{-1}) (*)	$\Delta S^{\neq}$ (u.e.) (**)
	Phosphite	Cétone					
CH_3	4,124	3,536	40,0 45,0 50,0	2,70 ± 0,02 3,29 ± 0,02 3,91 ± 0,04	7,44	6,81	- 57,7
C_2H_5	4,084	2,732	40,0 45,0 50,0	5,98 ± 0,03 6,92 ± 0,04 8,21 ± 0,06	6,37	5,74	- 59,6
nC_4H_9	1,983	2,142	40,0 45,0 50,0	7,36 ± 0,04 8,33 ± 0,04 9,58 ± 0,06	5,3	4,68	- 61,3

(*) Déterminées par la méthode des moindres carrés ± 1,0 kcal/mole

(**) idem ± 4 u.e.

TABLEAU V - Influence de l'acide acétique sur la réaction du phosphite 4 sur la cétone 2

Concentration initiale $\left[(CH_3O)_3P\right]$ = 4,123 M.

$\left[C_6H_9ClO\right]$ = 3,968 M.

Température = 40,0°C

$\left[CH_3COOH\right]$ (10^3M)	10^5k $(M^{-1}s^{-1})$
0,0	2,70 ± 0,02
17,5	3,30 ± 0,04
35,2	3,60 ± 0,02
52,5	4,14 ± 0,04
87,5	4,52 ± 0,05

TABLEAU VI - Influence de la triéthylamine sur la réaction du phosphite 4 sur la cétone 2

Concentration initiale $\left[(CH_3O)_3P\right]$ = 4,107 M.

$\left[C_6H_9ClO\right]$ = 3,968 M.

Température = 40,0°C

$\left[(C_2H_5)_3N\right]$ (10^3M)	10^5k $(M^{-1}s^{-1})$
0,0	2,70 ± 0,02
0,72	2,55 ± 0,03
3,60	2,02 ± 0,03
5,50	1,82 ± 0,02
7,20	1,68 ± 0,02

TABLEAU VII - Influence de la température et paramètres d'activation pour la réaction du phosphite 4 sur la cétone 3

Concentration initiale $\left[(CH_3O)_3P\right]$ = 2,150 M.

$\left[CH_3COCH_2Cl\right]$ = 3,128 M.

Température (°C)	$10^5 k$ ($M^{-1}s^{-1}$)	Paramètres d'activation		
		Ea (kcal M^{-1})(*)	$\Delta H^{\neq}$ (kcal M^{-1})(*)	$\Delta S^{\neq}$ (u.e.)(**)
45,0	1,85 ± 0,07	12,7	12,0	- 42,5
50,0	2,48 ± 0,10			
55,0	3,32 ± 0,09			
60,0	4,49 ± 0,12			

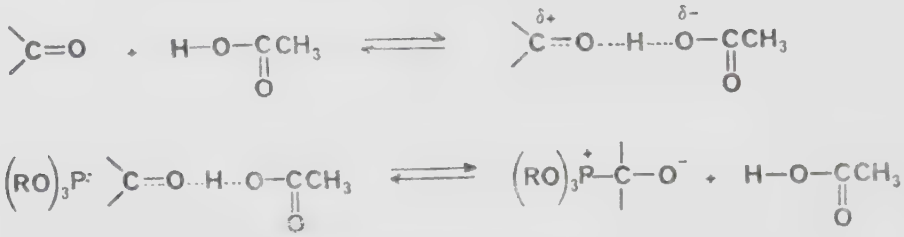
(*) Déterminées par la méthode des moindres carrés ± 1,0 kcal.

(**) idem ± 4 u.e.

TABLEAU VIII - Influence du groupement R du phosphite sur la réaction $(RO)_3P$ + 2 à 40°C

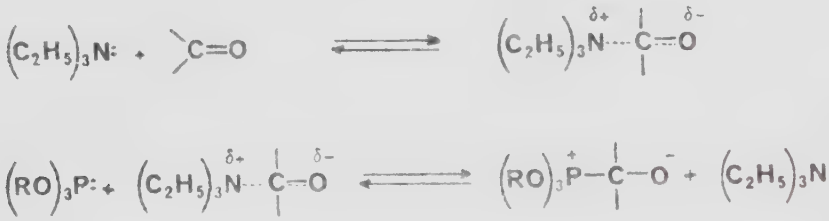
R	$10^5 k$ ($M^{-1}s^{-1}$)	σ^* (17)	Es (18)
CH_3	2,70	- 0,000	0,00
C_2H_5	5,98	- 0,100	- 0,07
nC_4H_9	7,36	- 0,130	- 0,39

Le groupement carbonyle sera activé et l'attaque du phosphite sur l'atome de carbone sera facilitée :



Cette influence catalytique avait d'ailleurs déjà été signalée par BOROWITZ dans le cas de l'α-bromoacétophénone (10). Il apparaît difficile,dans ces conditions, d'envisager une attaque du phosphite sur l'oxygène du carbonyle.

Si on effectue la réaction en presence d'une base, on constate que la constante de vitesse décroît. Ce phénomène est également en faveur d'une attaque du phosphite sur le carbone du carbonyle. En effet, la triéthylamine ajoutée dans le milieu reactionnel, va s'additionner sur le carbone du carbonyle et, par voie de conséquence, va réduire le pouvoir électrophile de ce dernier :



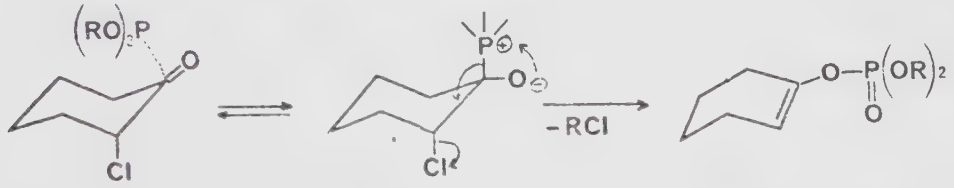
Lorsque la réaction est effectuée dans un solvant protique comme le methanol, la réaction est fortement catalysée par le proton de la fonction alcool. Ce phénomène avait déjà été signalé par CHOPARD et BOROWITZ (27).

Si la réaction de 1 sur 4 est effectuée dans l'acetone au lieu du dioxanne, la constante diélectrique du milieu, bien qu'augmentant, conduit à une diminution de la constante de vitesse. On peut expliquer ceci par une réaction d'addition réversible du phosphite sur l'acétone. Dans le cas d'acétaldéhydes, la réaction peut conduire à la formation de dioxaphospholane-1,4,2 (28).

On remarque que l'augmentation de la constante diélectrique du milieu n'augmente que très peu la vitesse de la réaction de 1 sur 4. En effet, lorsque l'on effectue la réaction dans l'acétonitrile (ε = 37,5) au lieu du dioxanne (ε = 2,21), le rapport des constantes de vitesse n'augmente que de 1,7. Ce fait est en faveur d'un état de transition relativement peu ionisé et pourrait s'expliquer par la participation des orbitales d du phosphore (29).

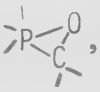
MARK a expliqué la réactivité du $(tBuO)_3P$ à l'aide des effets inductifs et stériques du groupement tertiobutyle (30). OGATA a montré récemment que le pouvoir nucléophile des phosphites trialcoyliques dépendait essentiellement des effets polaires des groupements alcoyles, dans les réactions d'addition des phosphites sur les composés α-dicarbonylés (22). L'effet stérique est environ dix fois moins important et ce dernier auteur obtient une bonne corrélation avec les constantes σ^* (17) et Es (18) de TAFT. Dans notre cas, il est difficile de faire une interprétation quantitative puisque nous n'avons envisagé que trois points. Toutefois, si on porte log (k/ko) en fonction de σ^*, on constate que les points déterminent une droite de pente -3,3. La valeur que nous obtenons est voisine de celle de OGATA (22).

Dans le cas de l'α-chlorocyclohexanone, la conformation prépondérante est celle où l'atome de chlore est en position axiale (31). On peut penser, à priori, que l'attaque du phosphite se fera sur la face axiale, antipériplanaire à la liaison C-Cl. Cette face est la plus dégagée,ce qui explique que l'effet polaire soit plus important que l'effet stérique :



Les paramètes d'activation obtenus pour les trois cétones 1, 2 et 3, sont à rapprocher de ceux obtenus par BROWN au cours de l'addition du borohydrure de sodium sur l'acétone, l'acétophénone (24) et sur la cyclohexanone (23). En effet, les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur et varient dans le même sens. En ce qui concerne les entropies d'activation, fortement négatives, on peut remarquer qu'elles varient également dans le même sens mais que les valeurs que nous obtenons sont inférieures en moyenne de 5 à 10 u.e. Le fait que les entropies d'activation soient plus négatives au cours de réactions avec des composés organophosphorés, a déjà été observé (25). On peut penser que ceci est dû à l'encombrement stérique plus important du phosphite.

Compte tenu de ces résultats, il paraît logique d'envisager une attaque du phosphite sur le carbone du carbonyle suivie d'un réarrangement intramoléculaire conduisant au sel d'énolphosphonium (schéma II).

La formation d'un intermédiaire hétérocyclique à trois atomes  , faisant intervenir un phosphore pentavalent, n'est pas impossible (29).

Il est bien connu que les réactions d'addition sur les carbonyles sont des réactions d'addition réversibles (32). Toutefois, il n'est pas possible, à partir de nos résultats de cinétiques, de savoir si la réaction est réversible c'est-à-dire si $k_{-1} > k_2$.

Seule une étude stéréochimique des produits de réaction permettra de discuter de ce problème.

Notons que les conclusions d'ARCORIA (8) relatives à l'action du triéthylphosphite sur des ω-chloroacétophénones diversement substituées et de BOROWITZ concernant les α-haloisobutyrophénones diversement substituées (9), sont identiques aux nôtres.

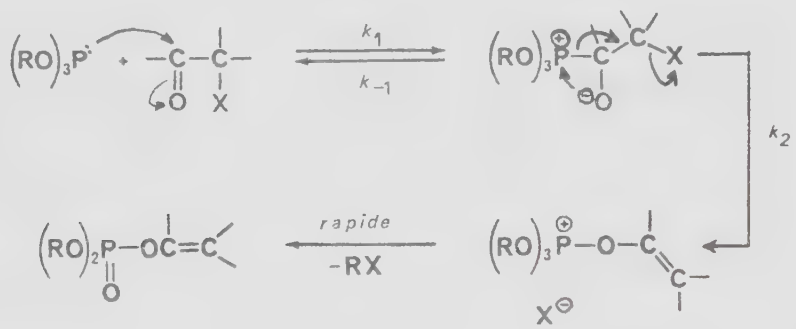


Schéma II

I - 4 - Conclusion

Les études cinétiques que nous avons effectuées nous ont permis de mettre en évidence :

a) une accélération de la réaction en milieu protique,

b) une diminution de réactivité en milieu basique,

c) une relation entre la vitesse et le pouvoir nucléophile du phosphite.

Les paramètres thermodynamiques sont caractérisés par une énergie d'activation de l'ordre de 5 à 13 kcal/mole et une entropie d'activation fortement négative (-30 à -60 u.e.).

Cet ensemble de résultats est en faveur d'une attaque du phosphite sur le carbone du carbonyle dans le cas de l'ω-chlorocétophénone, de l'α-chlorocyclohexanone et de la chloracétone. Toutefois, il ne nous a pas été possible de déterminer si la réaction d'addition du phosphite sur le carbonyle est réversible ou non.

I - 5 - Partie Expérimentale

I - 5-1 - Produits

Les produits utilisés sont commerciaux et ont été purifiés par distillation avant d'effectuer les cinétiques.

I - 5-2 - Cinétiques

Les cinétiques ont été effectuées à l'aide d'un ultrathermostat Colora NB de 13,6 litres de capacité. Le liquide thermostatique est constitué par de l'éthylène glycol. La température donnée par l'électrothermomètre à contact, est maintenue constante avec une précision de $\pm$ 0,01° C. Les cellules dans lesquelles sont effectuees les réactions comprennent deux compartiments dont l'un contient le composé carbonylé α-halogéné et l'autre le phosphite. L'ensemble est maintenu sous atmosphère d'azote. Après mise en température, le mélange est réalisé par agitation. Les concentrations utilisées sont indiquées dans les tableaux.

I - 5-2-1 - Cinétiques par U.V.

Cette technique a été utilisée dans le cas des cétones 1 et 2.

Le spectrophomètre est un appareil BECKMAN DB-G. Le solvant utilisé pour les dilutions est du cyclohexane conservé sur tamis moléculaires. Les prélèvements sont effectués à intervalles réguliers à l'aide d'une seringue. La détermination du degré d'avancement de la réaction est effectuée en suivant la disparition de la bande d'absorption (λmax = 290 nm, εmax = 905 pour la cétone 1 et λmax = 304 nm, εmax = 385 pour la cétone 2).

Dix à douze mesures sont effectuées pour chaque cinétique.

Les résultats expérimentaux ont été exploités en vue d'obtenir les constantes de vitesse et les divers paramètres d'activation, au moyen de méthodes statistiques (11 à 14), à l'aide d'une calculatrice électronique.

L'application de la théorie du complexe activé (16) nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation. Ces paramètres, ainsi que l'énergie d'activation, sont déterminés par la méthode des moindres carrés (15). La précision des resultats est indiquée dans chaque tableau.

I - 5-2-2 - Cinétiques par résonance magnétique nucléaire

Cette technique a été utilisée dans le cas de la cétone 3.

Au cours de la réaction, il se forme 10 à 15 % de β-cétophosphonate. Nous avons donc interférence dans la région d'absorption du carbonyle en U.V.

Pour éviter cet inconvénient, nous avons effectué ces cinétiques par résonance magnétique nucléaire du proton, sur un appareil A 60 VARIAN.

Le solvant utilisé pour les dilutions est le tétrachlorure de carbone. Les prélèvements sont effectués à intervalles réguliers à l'aide d'une seringue. Nous avons vérifié que la réaction est arrêtée lorsque l'on dilue le milieu réactionnel. Il est donc possible de faire les enregistrements en série. La détermination du degré d'avancement de la réaction est effectuée en comparant les rapports d'intégration entre, d'une part le méthyle de la chloracétone et le méthyle du groupement isopropényle du phosphate ($\Delta\delta$ = 19 Hz) et, d'autre part entre les méthyles du triméthylphosphite et du groupement phosphate ($\Delta\delta$ = -18 Hz).

Une quantité connue d'anisole est utilisée comme référence interne. Chaque échantillon est enregistré,sans T.M.S.,deux fois et on effectue quatre intégrations de plus grande amplitude possible. On observe un bon accord entre les surfaces intégrées des produits et de la référence,et les concentrations calculées au temps zéro.

Les calculs ont été effectués par voie statistique comme indiqué précedemment.

La précision des résultats obtenus est indiquée dans chaque tableau.

Nous tenons à remercier M. CHANON et R. GALLO pour la mise à notre disposition de certains programmes de calculs ainsi que pour les discussions fructueuses que nous avons eues. Nous tenons à remercier également A. ARCHAVLIS pour le grand nombre de spectres RMN qu'il a enregistré.

I-6 - B I B L I O G R A P H I E

(1) F.W. LICHTENTHALER, Chem. Rev., 1961, 61, 607.

(2) B. MILLER, "TOPICS IN PHOSPHORUS CHEMISTRY", M. GRAYSON et E.J. GRIFFITH, Ed., John WILEY, New York, 1965, Vol. 2, p. 178.

(3) R.F. HUDSON, "STRUCTURE AND MECHANISM IN ORGANO PHOSPHORUS CHEMISTRY", Academic Press, London, 1965, p. 153.

(4) A.J. KIRBY et S.G. WARREN, "THE ORGANIC CHEMISTRY OF PHOSPHORUS", Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 123.

(5) G.M. BLACKBURN et J.S. COHEN, "TOPICS IN PHOSPHORUS CHEMISTRY", M. GRAYSON et E.J. GRIFFITH, Ed., John WILEY, New York, 1969, Vol. 6, p. 187.

(6) B.A. ARBUZOV, Colloque international sur le Phosphore, C.N.R.S., Paris, 1969.

(7) E. GAYDOU, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, Tetrahedron Letters, 1971, 239.

(8) A. ARCORIA et S. FISICHELLA, Tetrahedron Letters, 1971, 3347.

(9) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, G.B. BOROWITZ et D. SCHUESSLER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1623.

(10) I.J. BOROWITZ, M. ANSCHEL et S. FIRSTENBERG, J. Org. Chem., 1967, 32, 1723.

(11) Y. LACROIX, Analyse Chimique, Interprétation des résultats par le calcul statistique, Masson et cie, Paris, 1962.

(12) A. MONJALLON, Eléments de statistiques mathématiques, Vuibert, Paris, 1963.

(13) BENETT et FRANKLIN, Statistical analysis in chemistry ; 3e ed. J. WILEY, New York, 1963.

(14) U.V. NAMILOV, The application of mathematical statistics to chemical analysis, Pergamon Press, Oxford, 1963.

(15) M. CHANON, R. GALLO, J.M. SURZUR et J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1968, 2885.

(16) K.B. WIBERG, "Physical organic chemistry", J. Wiley, New York, 1964, p. 378.

(17) R.W. TAFT,Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 4231.

(18) P.R. WELLS, Chem. Rev., 1963, 63, 171.

(19) Y. OGATA et M. YAMASHITA, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 4670.

(20) Y. OGATA et M. YAMASHITA, Tetrahedron, 1971, 27, 2725.

(21) Y. OGATA et M. YAMASHITA, Tetrahedron, 1971, 27, 3395.

(22) Y. OGATA et M. YAMASHITA, J. Org. Chem., 1971, 36, 2584.

(23)a H.C. BROWN et K. ICHIKAWA, Tetrahedron, 1957, 1, 221.

b H.C. BROWN et J. MUZZIO, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2811.

(24) H.C. BROWN, O.H. WHEELER et K. ICHIKAWA, Tetrahedron, 1957, 1, 214.

(25)a G. AKSNES et J. SONGSTAD, Acta Chem. Scand., 1965, 19, 893.

b A.J. KIRBY et S.G. WARREN, "THE ORGANIC CHEMISTRY OF PHOSPHORUS" Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 277, 303, 313.

(26) G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI et W. RACELA, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6238.

(27)a P.A. CHOPARD, V.M. CLARK, R.F. HUDSON et A.J. KIRBY, Tetrahedron, 1965, 21, 1961.

b I.J. BOROWITZ et L.I. GROSSMAN, Tetrahedron Letters, 1962, 471.

(28)a V.A. KUKHTIN et K.M. KIRILLOVA, J. Gen. Chem. U.S.S.R., 1961, 31, 2078.

b F. RAMIREZ, A.V. PATWARDHAN et S.R. HELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 514.

(29) R. HOFFMAN, J.M. HOWELL et E.L. MUETTERTIES, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 3047 et références citées.

(30) V. MARK et J.R. VAN WAZER, J. Org. Chem., 1964, 29, 1006.

(31)a W.D. KUHLER et A.C. HUITRIC, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3369.

b C. CASTINEL, G. CHIURDOGLU, M.L. JOSIEN, J. LASCOMBE et E. VANLANDUYT, Bull. Soc. Chim., 1958, 807.

c E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, J.J. ANGYAL et G.A. MORRISSON, "Conformational Analysis", Interscience Publ., John WILEY, New York, 1965.

d Y.H. PAN et J.B. STOTHERS, Cand. J. Chem., 1967, 45, 2943.

(32)a W.P. JENCKS, "CATALYSIS IN CHEMISTRY AND ENZYMOLOGY" Mc Graw-Hill, New York, 1969, p. 463-554.

b S. PATAI, "THE CHEMISTRY OF THE CARBONYL GROUP", J. Wiley, New York, 1966, chapitre 12.

II - STEREOSELECTIVITE DE LA REACTION DE PERKOW

II - 1 - Introduction

Nos études cinétiques (§ I) ainsi que celles effectuées par d'autres chercheurs (1, 2), sont en faveur d'une attaque préférentielle sur le carbone de la fonction carbonyle.

Toutefois, il paraît difficile, à l'aide de ces seules données cinétiques, de discuter de la nature de l'état de transition.

La stéréosélectivité de la réaction de Perkow apparaît comme une méthode élégante pour aborder le problème de son mécanisme.

Notre choix s'est porté sur des composés carbonylés α-halogénés, de telle manière que l'encombrement stérique intervienne au niveau du :

a) carbone du carbonyle
b) carbone porteur de l'halogène.

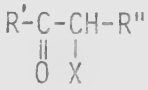
Nous avons, par ailleurs, complété notre étude en envisageant l'influence de :

a) la nature de l'halogène (chlore ou brome) (tableau I)
b) l'encombrement stérique du phosphite (tableau II).

TABLEAU II - Phosphites utilisés $(RO)_2P\text{-}OR'$

N°	R	R'
14	CH_3	CH_3
15	C_2H_5	C_2H_5
16	nC_4H_9	nC_4H_9
17	$pCH_3C_6H_4$	CH_3

TABLEAU I - Composés carbonylés α-halogénés utilisés



N°(*)	X	R'	R"
1a	Cl	H	CH_3
1b	Br		
2b	Br	H	C_6H_5
3a	Cl	H	Cl
4b	Br	H	Br
5a	Cl	CH_3	CH_3
5b	Br		
6a	Cl	CH_3	C_6H_5
6b	Br		
7a	Cl	CH_3	CO_2CH_3
7b	Br		
8b	Br	CH_3	Br
9a	Cl	C_6H_5	CH_3
9b	Br		
10a	Cl	C_6H_5	Cl
11b	Br	C_6H_5	Br
12a	Cl	C_6H_5	C_6H_5
12b	Br		

(*) Indice a pour les dérivés chlorés, b pour les dérivés bromés.

II - 2 - Généralités

La réactivité des composés carbonylés vis à vis de réactifs nucléophiles a fait l'objet, ces dernières années, de nombreux travaux.

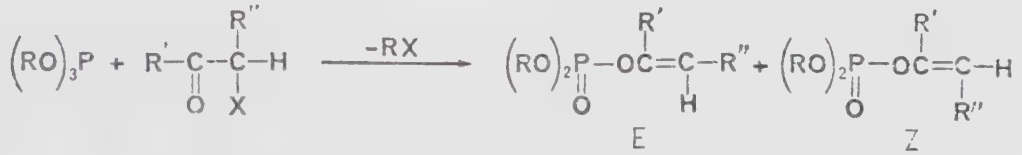
Depuis les études de DAUBEN et coll. (7), les notions de "steric approach control" (réactions régulées cinétiquement) et de "Product developpement control" (réactions régulées thermodynamiquement), ont fait l'objet de nombreuses recherches. WIGFIELD (8) préfère redéfinir ces deux expressions et parle de "degré de liaison dans l'état de transition".
KAMERNITZKY (9) introduit la notion de répulsion dipolaire, CHEREST et FELKIN (12 a 15), celle d'énergie de torsion, l'équipe de LAMATY (16 à 21), quant à elle, montre que l'état de transition dépend non seulement de la cétone, mais aussi du nucléophile, etc...

En fait, peu d'études cinétiques ont été effectuées, mis à part les travaux de BROWN (10) et KLEIN (11), bien qu'il soit difficile de situer les états de transition sur la seule base de résultats stéréochimiques, comme l'ont montré récemment CALVET (22) et CENSE (23).

Nous discuterons nos résultats en tenant compte non seulement de la stéréosélectivité de la réaction de Perkow, mais aussi des données cinétiques que nous avons obtenues précédemment (§ I) et de celles fournies par BOROWITZ (1) et ARCORIA (2). Les études cinétiques effectuées par OGATA et YAMASHITA (3 à 6) sur la formation de dioxaphospholes sont, à notre connaissance, les seules qui aient été effectuées dans le cas de l'addition d'un phosphite sur un composé carbonylé.

II - 3 - Résultats

Contrairement à ce que BOROWITZ (24) a initialement avancé, la réaction de Perkow est stéréosélective et peut conduire, suivant la nature du composé carbonyle α-halogéné, aux phosphates d'énols-(Z) ou (E).



Les proportions ont été déterminées par R.M.N. ou par C.P.G.

II - 3-1 - Cas des aldéhydes α-halogénés

Dans tous les cas envisagés, le phosphate d'énol-(E) est prépondérant. (Tableau III). On peut constater, par ailleurs, que le rapport E/Z varie très peu suivant la nature du phosphite et de l'halogène.
La température et le solvant n'ont que très peu d'influence sur ce rapport aux erreurs d'expérience près.

II - 3-2 - Cas des méthylcétones α-halogénées

Lorsque l'halogène est un atome de chlore, on constate la formation prépondérante du dérivé E (tableau IV). La variation du substituant R' de la cétone (CH_3, C_6H_5, $CO_2C_2H_5$) n'affecte que très peu le rapport E/Z, pas plus que la nature de R du phosphite (tableau V), que la réaction ait lieu avec ou sans solvant (tableau VI).

Dans le cas des dérivés α-bromés, c'est le dérivé Z qui est prépondérant, excepté pour la dibromo-1, 1 acétone 8b.

II - 3-3 - Cas des phénylcétones α-halogénées

Dans tous les cas étudiés, le phosphate d'énol-(Z) est prépondérant (tableau VII). On peut remarquer que le dérivé E, lorsqu'il se forme, est toujours plus important avec les dérivés chlorés qu'avec les dérivés bromés. Dans le cas de l'α,α-dibromoacétophénone 11b, on obtient presque quantitativement le phosphate d'énol-(Z) alors que l'α,α-dibromoacétone 8b, conduit au dérivé E.

Il faut signaler que BOROWITZ (25), en faisant réagir l'α,α-dibromopropiophénone 13b sur le phosphite 15, obtient un mélange des deux stéréoisomères E et Z dans un rapport 3/2 (les configurations n'ont pas été déterminées).

II - 4 - Discussion des résultats

II - 4-1 - Position de l'état de transition sur le chemin réactionnel

La stéréosélectivité de la réaction de Perkow nous permet de formuler quelques hypothèses en ce qui concerne la structure de l'état de transition.

Il est admis que la réaction d'addition d'un nucléophile sur un groupement carbonyle est réversible (26). Le phosphite peut donc s'additionner sur le carbone du carbonyle suivant une réaction d'addition réversible dont la constante de vitesse apparente est k_1.

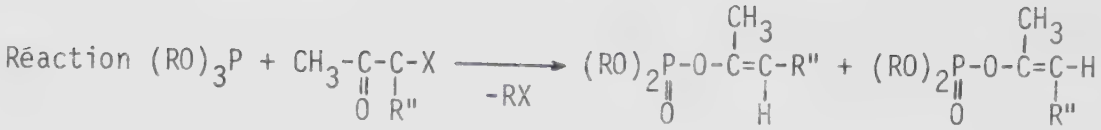
TABLEAU III

Réaction de $(RO)_3P$ + H-C(O X)-C-R' ⟶ $(RO)_2P(O)$-O-C(H)=C-R + $(RO)_2P(O)$-O-C(R')=C-H

E Z

Essai n°	Phosphite n°	Aldéhyde n°	Phosphate R'	E(%)	Z(%)
1	14	1a	CH_3	75	25
2	15	1a	CH_3	75	25
3	16	1a	CH_3	80	20
4	17	1a	CH_3	90	10
5	14	1b	CH_3	>95	< 5
6	14	2b	C_6H_5	100	0
7	14	3a	Cl	80	20
8	14	4b	Br	95	5
9	16	4b	Br	>95	< 5

TABLEAU IV



E Z

Essai n°	Phosphite n°	Cétone n°	Phosphate R"	E(%)	Z(%)
10	14	5a	CH_3	75	25
11	14	5b	CH_3	35	65
12	14	6a	C_6H_5	62	38
13	14	6b	C_6H_5	25	75
14	15	6a	C_6H_5	65	35
15	15	6b	C_6H_5	20	80
16	14	7a	CO_2CH_3	70	30
17	14	7b	CO_2CH_3	20	80
18	14	8b	Br	>95	< 5

TABLEAU V - Influence de R sur la réaction

$$(RO)_3P + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{X}{|}}{C}}-CH_3 \text{ (sans solvant) } T° = 100°C$$

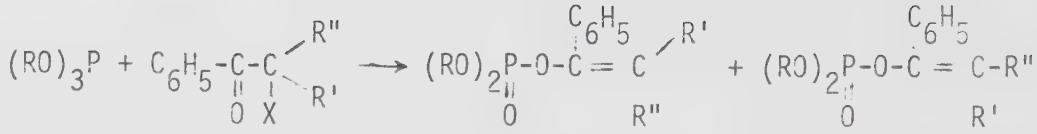
Essai n°	R	X	Phosphates (%)	
			E	Z
10	CH_3	Cl	75	25
11		Br	35	65
19	C_2H_5	Cl	80	20
20		Br	29	71
21	nC_4H_9	Cl	85	15
22		Br	25	75

TABLEAU VI - Influence du solvant sur la réaction

$$(CH_3O)_3P + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{X}{|}}{C}}-CH_3$$

Essai n°	Solvant	X	Phosphate (%)	
			E	Z
10	sans (T° = 100°C)	Cl	75	25
11		Br	35	65
23	Dioxanne à reflux	Cl	72	28
24		Br	35	65
25	Acétonitrile à reflux	Cl	75	25
26		Br	36	64

TABLEAU VII

Réaction : 

E Z

Essai n°	Phosphite	Cétone	Phosphate			
	n°	n°	R'	R"	E(%)	Z(%)
27	15	9a	CH_3	H	39	61
28	15	9b	CH_3	H	30	70
29	15	10a	Cl	H	40	60
30	14	11b	Br	H	2	98
31	15	11b	Br	H	3	97
32	14	12a	C_6H_5	H	35	65
33	15	12a	C_6H_5	H	35	65
34	15	12b	C_6H_5	H	0	100

L'intermédiaire [A] formé se décompose ensuite suivant une réaction, dont la constante de vitesse est k_2, pour donner le sel d'énol phosphonium (schéma I) :

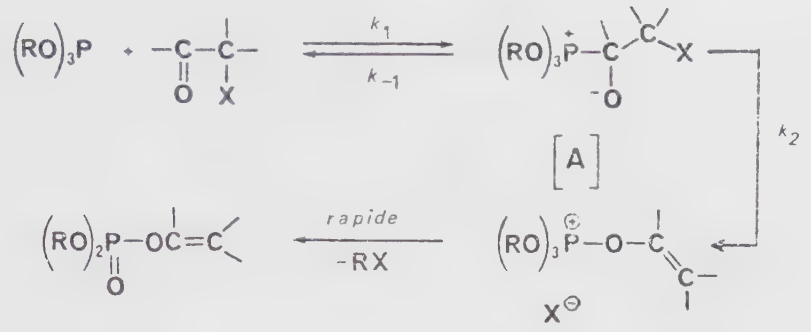


Schéma I

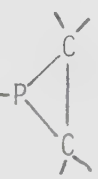
Dans ces conditions, il est possible d'envisager un état de transition situé entre les réactifs et le composé [A] et un autre, entre ce dernier et le sel d'énolphosphonium. De ces deux états de transition, celui qui déterminera la stéréochimie de la réaction, dépendra de la valeur du rapport k_1/k_2.

Dans le cas où $k_2 > k_{-1}$, la première étape de la réaction ne sera pas réversible, la structure de l'état de transition sera proche des réactifs. Il est donc necessaire de connaître les populations des différents rotamères possibles, dans le cas des composés carbonylés α-halogénés, ainsi que les constantes de vitesse des réactions d'addition du phosphite sur chacun des rotamères (Principe de ELIEL, WINSTEIN et HOLNESS (27)).

Dans le cas où $k_2 < k_{-1}$, la première étape de la réaction sera réversible et la nature des produits formés dépendra de la structure de [A] dans l'état de transition (Principe de CURTIN-HAMMET (28)).

Il est difficile d'émettre une hypothèse en ce qui concerne la structure de [A]. En effet, on peut envisager un hétérocycle à trois atomes de type oxaphosphoriranne [A_1], faisant intervenir un atome de phosphore pentacoordiné, bien que des composés de ce type n'aient pas été synthétisés, à notre connaissance (*). A côté de cet hétérocycle, il est possible d'envisager un dérivé oxanionique [A] ou carbanionique [A_2]. Ces trois intermédiaires pouvant conduire, par une réaction d'élimination syn ou antipériplanaire (31, 32), au sel d'énolphosphonium (schéma II).

Nous utiliserons dans ce qui suit la représentation [A].

(*) Des cycles à trois atomes du type  ont été étudiés récemment par micro-ondes (33).

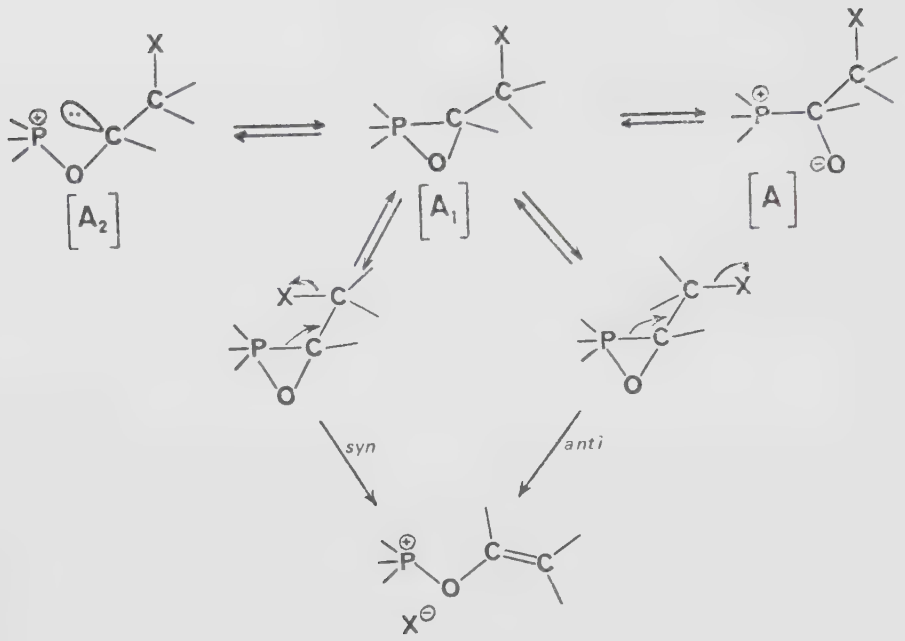


Schéma II

II - 4-2 - Conformation des composés carbonylés α-halogénés

- Cas des aldéhydes

La littérature est assez riche en ce qui concerne l'analyse conformationnelle d'aldéhydes aliphatiques saturés (34, 35, 36). KARABATSOS (37) a effectué une etude sur les α-halo et α,α-dihaloacétaldéhydes.

De cet ensemble de résultats expérimentaux (38) et théoriques (39a, b et d), il ressort que, pour les aldéhydes peu substitués, la conformation Ia où le carbonyle est éclipsé, a un pourcentage supérieur à 50 %. Dans le cas des aldéhydes encombrés, le carbonyle est bissecté, ou notablement décalé (conformation Ib).

Ia Ib

L'hypothèse d'un équilibre entre les deux conformations Ia et Ib de caractéristiques indépendantes du degré de substitution, pourrait s'inscrire dans le cadre d'une barrière de rotation d'ordre 2 ou 6 (38).

Une tentative d'explication a été proposée par COTTERILL (40), pour justifier le fait que c'est la conformation où un groupement alcoyle (ou un hydrogène) éclipse le carbonyle, qui est la plus stable dans le cas des cétones et des aldéhydes.

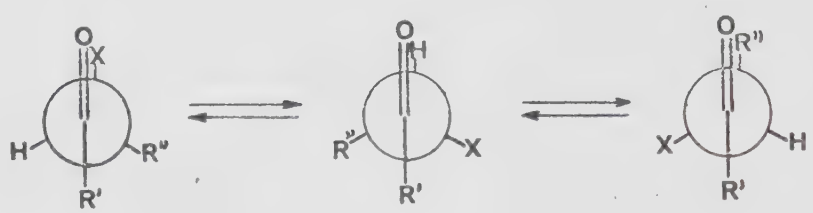
En effet, cet auteur suggère une origine hyperconjugative pour ce phénomène. Cette hypothèse a été reprise par LAMATY (16 à 21) et a été justifiée dans le cas de cyclohexanones α-dihalogénées mixtes, par CANTACUZENE (41).

En effet, la conformation dans laquelle un des groupements éclipse le carbonyle, est favorisée par la stabilisation due à l'hyperconjugaison résultant du recouvrement entre l'orbitale σ des liaisons en position décalées et de l'orbitale π du carbonyle. L'orientation la plus favorable à l'hyperconjugaison est celle perpendiculaire au plan du carbonyle. Nous avons rassemblé dans le tableau VIII quelques valeurs de la polarisabilité moyenne pour les liaisons C-Y, ainsi que le rayon de Van der Waals pour ces groupements (41). Plus la liaison C-Y est polarisable, plus l'hyperconjugaison (σ-π overlap (42)),entre le carbonyle et l'halogène X ou l'hydrogène en position décalée par rapport au carbonyle, sera stabilisée.

TABLEAU VIII - Valeurs de la Polarisabilité moyenne α et du rayon de Van der Waals (43).

C-Y	$\bar{\alpha}(A^{\circ 3})$	Y	r(A°)
C-Br	3,63	Br	1,95
C-Cl	2,56	Cl	1,80
C-H	0,72	H	1,20
C-C	0,5	CH_3	2,0

Dans le cas des aldéhydes α-halogénés, α-substitués, il est possible d'envisager un équilibre entre les trois formes éclipsées (R'=H) :



IIa IIb IIc

C'est ainsi que RIEHL (44) justifie la stéréosélectivité de la formation d'époxy-éthers à partir d'aldéhydes α-halogénés et de méthylate de sodium.

- Cas des méthylcétones

La biéclipse du carbonyle est exclusive dans le cas de la propanone (38, 39c). Dans le cas des méthylcétones $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$ à radical R encombrant, la conformation prépondérante est celle où un des groupements éclipse le carbonyle. Reprenant les travaux de certains auteurs (46, 47), BODOT et coll. (45) ont étudié une série de cétones aliphatiques α-chlorées, mais se heurtent à certaines difficultés d'interprétation en ce qui concerne la chloro-3 butanone-2.

Il est possible d'envisager un équilibre entre les trois formes IIa, IIb et IIc ($R' = CH_3$).

La forme IIa où l'hyperconjugaison est nulle entre C-X et le carbonyle, est inexistante dans le cas de la chloro-3 butanone-2 (45). On aura donc un équilibre entre les formes IIb et IIc. La forme IIc, compte tenu de l'hyperconjugaison, devrait être prépondérante;or, les travaux de BODOT et coll. (45) montrent que c'est la forme IIb qui prédomine dans le cas de la chloro-3 butanone-2. Il est possible d'expliquer ce phénomène sachant que l'électronégativité d'un halogène peut modifier l'hybridation du carbone sur lequel il est lié (48). La répulsion stérique, dans ces conditions, sera plus importante que la stabilisation par hyperconjugaison.

Dans le cas des acétophénones α-halogénées α-substituées, STEVENS (49) et BELLAMY (50) proposent des conformations à carbonyle éclipsé (formes IIa, b et c avec R'=Ø) alors que CORNFORTH (51) et BAUDRY (52) préfèrent utiliser des conformations à carbonyle décalé pour justifier les produits de leurs réactions.

II - 4-3 - Stéréosélectivité de la réaction

D'une façon générale, il est possible d'envisager six attaques sur les trois conformations possibles des composés carbonylés α-halogénés (schéma III). Les intermédiaires F à K (et leurs antipodes optiques) conduisant, par une réaction d'élimination syn ou anti périplanaire, aux phosphates énoliques (E) ou (Z).

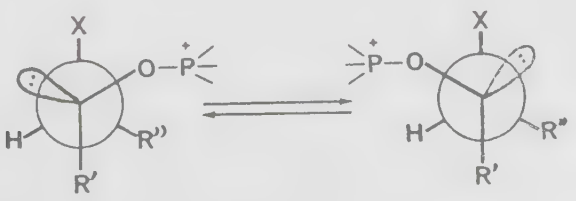
Intuitivement, les intermédiaires F et G doivent être les plus stables, notamment dans le cas des aldéhydes (R' = H). Les travaux récents effectués dans le cas de la réaction de Darzens (29), montrent que ces intermédiaires ne peuvent exister. Ce résultat est une conséquence de l'"effet gauche" (30) qui nous dit que les intermédiaires réactionnels adoptent la conformation contenant le maximum d'interaction gauche.

Par ailleurs, si l'on envisage que la première étape de vitesse k_1 n'est pas réversible ($k_2 > k_{-1}$), l'état de transition sera proche des produits de départ. Cette hypothèse semble en accord avec les résultats expérimentaux puisque c'est la conformation IIa qui est prépondérante, notamment dans le cas de la chloro-3 butanone-2 (45).

Cette hypothèse paraît, toutefois, discutable car la variation du groupement R" dans le cas des méthylcétones ou des phénylcétones, n'a pratiquement pas d'influence sur le rapport E/Z. En effet, on devrait constater une variation de ce rapport lorsque l'on passe d'un groupement méthyle à un groupement phényle ou éthoxy carbonyle. Ce résultat permet, d'autre part, d'éliminer les états de transition H et I qui sont sensibles à la variation de R" (schéma III).

Ce sont les deux intermédiaires J et K qui rendent le mieux compte des résultats expérimentaux, ce qui suppose que la première étape de la réaction soit réversible (nous avons vu que la population de ce type de conformation où l'halogène éclipse la fonction carbonyle est très faible) ou bien que la vitesse d'addition sur cette conformation soit très rapide.

La stabilité relative des intermédiaires J et K dépendra des liaisons susceptibles d'exister entre les trois atomes $\rangle P-O-C$ (schéma II). Une inversion de configuration entre J et K est possible si l'on suppose un intermédiaire carbanionique.



J' K'

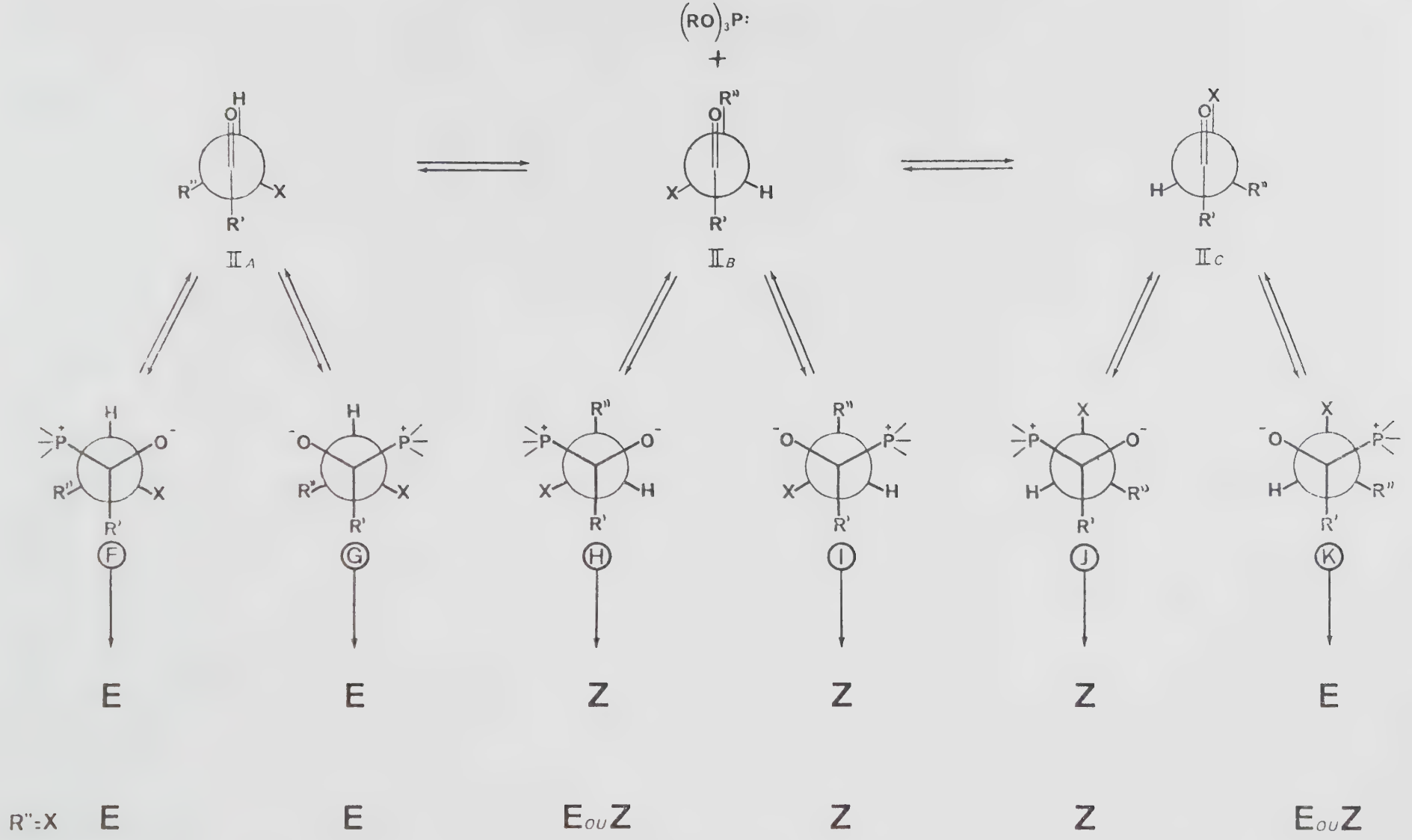


Schéma III

Un intermédiaire du type K ou K' sera prépondérant dans le cas des aldéhydes α-halogénés et des méthylcétones α-chlorées. Un intermédiaire du type J ou J' sera prépondérant dans le cas des méthylcétones α-bromées ou des phénylcétones.

Avec les dérivés dihalogénés (R" = X), l'intermédiaire K peut conduire au phosphate d'énol-(E) ou (Z) par élimination synpériplanaire (schéma III).

Dans le cas de la dibromopropiophénone 13b, BORDWITZ (25) observe effectivement la formation des deux dérivés dans un rapport de 3/2.

Lorsque le groupement R' est moins volumineux (cas des méthylcétones et des aldéhydes), on isole essentiellement le dérivé E, ce qui s'explique très bien par le fait que, dans ces conditions, l'interaction O ‖ X sera plus importante que l'interaction R' ‖ R". Le pourcentage élevé de dérivé Z, dans le cas de la α,α-dibromocétophénone 11b, s'explique par le fait que dans le cas de cette cétone, l'attaque du phosphite a lieu sur l'atome d'halogène (25).

Les valeurs des constantes ρ de Hammet sont relativement importantes (1,89 avec les ω-chloroacétophénones (2) et 2,37 dans le cas des α-chloroisobutyrophénones (1a)). D'après LAMATY et coll. (16 à 21) cela signifie que, dans l'état de transition, le carbone du carbonyle est proche d'un carbone sp_3. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une première étape réversible et d'un état de transition proche de l'intermédiaire formé.

II - 5 - Conclusion

Il ressort de cette étude que la réaction de Perkow est très stéréosélective sinon stéréospécifique. Cette stéréosélectivité dépend essentiellement de deux facteurs :

a) l'encombrement au niveau du carbonyle. On remarque que dans le cas des aldehydes α-halogénés encombrés ou non, le dérivé E est majoritaire. Dans le cas des méthylcétones et des phénylcétones, le dérivé Z augmente. La nature du substituant fixé sur le carbone porteur de l'halogène n'a que peu d'influence sur les produits de réaction.

b) la nature de l'halogène. Dans le cas des cétones α-bromees, on constate la formation prépondérante du dérivé Z.

Ces résultats peuvent s'interpréter en faisant intervenir :

- une réaction où la première étape est réversible,
- un état de transition où le carbone de la fonction carbonyle est proche d'un carbone de type sp_3.

II - 6 - Partie Expérimentale

II - 6-1 - Préparation des produits

a) Composés carbonylés α-halogénés

Les préparations des composés 1a, 4b, 5a, 6a et 11b ont été indiquées précédemment (ch. A). Les composés 1b (53), 2b (54), 5b (55), 6b (56), 7b (57), 9b (58) et 12b (59) ont été obtenus par bromation directe des aldéhydes, cétones ou esters, correspondants. Les composés 9a (60) et 12a (61), ont été obtenus par chloration des composés carbonylés correspondant à l'aide du chlorure de sulfuryle. Les autres produits sont commerciaux.

b) Phosphites

La préparation du composé 17 a été décrite précédemment (ch. A). Les autres phosphites sont commerciaux.

c) Phosphates énoliques obtenus

Les propriétés physiques des phosphates ont été décrites précédemment (ch. A) et par :

- STILES et coll. (62) en ce qui concerne les produits résultant de l'action de 14 sur 7a ou 7b.
- BOROWITZ et coll. (1a) en ce qui concerne les produits résultant de l'action de 15 sur 9a, 9b, 10a, 11b, 12a et 12b.
- BOROWITZ et coll. (24) dans le cas de 15 sur 2b.

II - 6-2 - Détermination des pourcentages E et Z des produits de réaction

Cette détermination a été effectuée par chromatographie analytique en phase gazeuse. La reproductibilité des mesures est de l'ordre de 3 à 4 %. Un bon accord est obtenu avec le dosage des protons de l'enchaînement vinylique par résonance magnétique nucléaire (appareil VARIAN A 60). L'identification des composés E et Z a été effectuée par résonance magnétique nucléaire du ^{1}H (ch. B). Divers essais d'isomérisation E $\rightleftharpoons$ Z ont été effectués sur quelques échantillons à l'état pur ou sur le mélange réactionnel. L'isomérisation thermique est extrêmement lente et ne se produit pas dans l'appareil de C.P.G. L'appareil utilisé est un chromatographe HEWLETT PACKARD 5750 B, détecteur à ionisation de flamme, colonne 1/8 inch x 2 m, phase silicone GE-SE 30 à 5 %, support chromosorb W.A.W. DMCS 80/100 mesh ; gaz vecteur : azote U, p = 3 bars, débit 20 cm^3/mn; température du four : programmation de 80 à 250° C suivant les phosphates considérés.

Mode opératoire utilisé : Les produits sont fraichement distillés ou recristallises. Les solvants rigoureusement anhydres. Les réactions sont conduites sous atmosphère d'azote purifié.

a) sans solvant : le phosphite (0,05 mole) et le composé carbonyle α-halogéné (0,05 mole) sont mélangés, sans solvant, et portés à une température de 100 à 150° (ch. A) pendant 0,1 à 0,5 heure. Le mélange résiduel est ensuite analysé. L'identification est effectuée à l'aide de produits de références préalablement synthétisés.

b) avec solvant : à 15 cm^3 de solvant, on ajoute la cétone (0,05 mole) et le phosphite (0,05 mole). On porte à reflux pendant 1 à 2 heures, le mélange est ensuite analysé après avoir chassé le solvant.

II-7 - B I B L I O G R A P H I E

(1)a I.J. BOROWITZ, M. ANSCHEL et S. FIRSTENBERG, J. Org. Chem., 1967, 32, 1723.

b I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, G.B. BOROWITZ et D. SCHUESSLER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1623.

(2) A. ARCORIA et S. FISICHELLA, Tetrahedron Letters, 1971, 3347.

(3) Y. OGATA et M. YAMASHITA, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 4670.

(4) Y. OGATA et M. YAMASHITA, Tetrahedron, 1971, 27, 2725.

(5) Y. OGATA et M. YAMASHITA, Tetrahedron, 1971, 27, 3395.

(6) Y. OGATA et M. YAMASHITA, J. Org. Chem., 1971, 26, 2584.

(7) W.G. DAUBEN, G.J. FONKEN et D.S. NOYCE, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2579.

(8)a D.C. WIGFIELD et D.J. PHELPS, Can. J. Chem., 1972, 50, 388.

b D.C. WIGFIELD et D.J. PHELPS, Chem. Commun., 1970, 1152.

(9) A.V. KAMERNITZKY et A.A. AKHREM, Tetrahedron, 1962, 18, 705.

(10) H.C. BROWN et J. MUZZIO, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2811.

(11) J. KLEIN, E. DUNKELBLUM, E.L. ELIEL et Y. SANDA, Tetrahedron Letters, 1968, 6127.

(12) M. CHEREST, H. FELKIN et N. PRUDENT, Tetrahedron Letters, 1968, 2199.

(13) M. CHEREST et H. FELKIN, Tetrahedron Letters, 1968, 2205.

(14) M. CHEREST, H. FELKIN et C. FRAJERMAN, Tetrahedron Letters, 1971, 379.

(15) M. CHEREST et H. FELKIN, Tetrahedron Letters, 1971, 383.

(16) P. GENESTE et G. LAMATY, Bull. Soc. Chim., 1968, 669.

(17) P. GENESTE, G. LAMATY et J.P. ROQUE, Tetrahedron Letters, 1970, 5007.

(18) P. GENESTE, G. LAMATY, C. MOREAU et J.P. ROQUE, Tetrahedron Letters, 1970, 5011.

(19) P. GENESTE, G. LAMATY et J.P. ROQUE, Tetrahedron Letters, 1970, 5015.

(20) P. GENESTE, G. LAMATY et J.P. ROQUE, Tetrahedron, 1971, 27, 5539.

(21)a P. GENESTE, G. LAMATY et J.P. ROQUE, Tetrahedron, 1971, 27, 5561.

b J.P. ROQUE - Thèse - Montpellier 1970.

(22) A. CALVET et J. LEVISALLES, Tetrahedron Letters, 1972, 2157.

(23) J.M. CENSE, Tetrahedron Letters, 1972, 2153.

(24) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, E.W.R. CASPER et R.K. CROUCH, J. Org. Chem., 1971, 36, 3282.

(25) I.J. BOROWITZ, S. FIRSTENBERG, E.W.R. CASPER et R.K. CROUCH, J. Org. Chem., 1972, 1, 301.

(26) S. PATAI, "THE CHEMISTRY OF THE CARBONYL GROUP", John Wiley, New York, 1966, chap. 12.

(27)a S. WINSTEIN et N.J. HOLNESS, J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 5562.

b E.L. ELIEL et R.S. RO, Chem. Ind. (London), 1956, 251.

c E.L. ELIEL et C.A. LUKACH, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5986.

d E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL et G.A. MORRISON, "CONFORMATIONAL ANALYSIS", Interscience Publischers, New York, 1966, p. 48.

(28) E.L. ELIEL, "STEREOCHEMISTRY OF CARBON COMPOUNDS", Mc Graw-Hill, New York, 1962, p. 149.

(29)a B. DESCHAMPS et J. SEYDEN-PENNE, C.R. Acad. Sci., 1970, 271C, 1097.

b J. SEYDEN-PENNE, A. ROUX et M.C. ROUX, Tetrahedron, 1970, 26, 2649.

c B. DESCHAMPS et J. SEYDEN-PENNE, Tetrahedron, 1971, 27, 3959.

d M.C. ROUX-SCHMITT, J. SEYDEN-PENNE et S. WOLFE, Tetrahedron, 1972, 28, 4965.

(30) S. WOLFE, Accounts Chem. Res., 1972, 5, 102.

(31)a J. SICHER, J. ZAVADA et J. KRUPICKA, Tetrahedron Lett., 1966, 1619.

b J. SICHER, J. ZAVADA et M. PANKOVA, Chem. Commun., 1968, 1147.

c J. SICHER, Angew. Chem., Internat. Ed., 1972, 11, 200.

(32)a D.S. BAILEY et W.H. SAUNDERS, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6904.

b D.S. BAILEY, F.C. MONTGOMERY, G.W. CHODAK et W.H. SAUNDERS, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 6911.

(33)a M.T. BOWERS, R.A. BEAUDET, H. GOLDWHITE et R. TANG, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 17.

b M.T. BOWERS, R.A. BEAUDET, H. GOLDWHITE et S. CHAN, J. Chem. Phys., 1970, 52, 2831.

(34)a R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 1957, 26, 1695.

b S.S. BUTCHER et E.B. WILSON, J. Chem. Phys., 1964, 40, 1671.

c R.L. ABRAHAM et J.A. POPLE, Mol. Phys., 1960, 3, 609.

d L.S. BARTELL, B.L. CARROLL et J.P. GUILLORY, Tetrahedron Letters, 1964, 705.

(35) J.M. LEHN et J.J. RIEHL, J. Chim. Phys., 1965, 62, 573.

(36)a G.J. KARABATSOS et N. HSI, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, 2864.

b G.J. KARABATSOS et D.J. FENOGLIO, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3577.

(37)a G.J. KARABATSOS et D.J. FENOGLIO, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 1124.

b G.J. KARABATSOS, D.J. FENOGLIO et S.S. LANDE, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3572.

(38) A. COSSE-BARBI et J.E. DUBOIS, Spectr. Chim. Acta, 1972, 28A, 561.

(39)a R.B. DAVIDSON et L.C. ALLEN, J. Chem. Phys., 1971, 54, 2828.

b W.L. JORGENSEN et L.C. ALLEN, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 567.

c N.L. ALLINGER et S.M.J. HICKEY, O.P., Tetrahedron, 1972, 28, 2157.

d A.Y. MEYER, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1970, 16, 226.

(40) W.D. COTTERILL et M.J.T. ROBINSON, Tetrahedron Letters, 1963, 1833.

(41) J. CANTACUZENE, R. JANTZEN et D. RICARD, Tetrahedron, 1972, 28, 717.

(42) N.L. ALLINGER, J. CHOW TAI et M.A. MILLER, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4495.

(43) R.J.W. LEFEVRE, MolecularRefractivity and Polarisability ; Advances in Physical Organic Chemistry, 1965, 3, 1.

(44) J.J. RIEHL et L. THIL, Tetrahedron Letters, 1969, 1913.

(45)a A. CARISTAN et H. BODOT, Bull. Soc. Chim., 1967, 3227.

b A. CARISTAN, H. BODOT et P. BOTHOREL, Bull. Soc. Chim., 1969, 2589.

(46)a S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCHI, T. MIYAZAWA, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, I. NAKAGAWA et N. SHIDO, J. Chem. Phys., 1953, 21, 815.

b S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCHI, I. ICHISHIMA, T. MIYAZAWA, I. NAKAGAWA et T. ARAKI, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 2038.

(47) M. HIROTA, T. HAGIWARA et H. SATONAKA, Bull. Soc. Japan, 1967, 40, 2439.

(48) H.A. BENT, Chem. Rev., 1961, 61, 275.

(49) C.L. STEVENS et T.H. COFFIELD, J. Org. Chem., 1958, 23, 336.

(50) L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 1957, 4294.

(51) J.W. CORNFORTH, R.H. CORNFORTH et K.K. MATHEW, J. Chem. Soc., 1959, 112.

(52) D. BAUDRY et M. CHARPENTIER-MORIZE, Tetrahedron Letters, 1972, 2561.

(53)a M. POITE, Thèse Sciences, Marseille, 1961.

b J.J. RIEHL, C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 1321.

c M. CHANON et J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1968, 2842.

(54) J.J. RIEHL, C.R. Acad. Sci., 1957, 245, 1321.

(55)a J.R. CATCH et D.F. ELLIOTT, J. Chem. Soc., 1948, 1278.

b C. ROUSSEL, A. BABADJAMIAN, M. CHANON et J. METZGER, Bull. Soc. Chim., 1971, 1087.

(56)a M. GAUDRY et A. MARQUET, Bull. Soc. Chim., 1969, 4169.

b M. GAUDRY et A. MARQUET, Tetrahedron, 1970, 26, 5611 et 5617.

(57)a EPPRECHT, Ann., 1894, 278, 79.

b A.T. BLOMQUIST et F.H. BALDWIN, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 29.

(58)a L. MIGGINBOTHAM, A. LAPWORTH et C. SIMPSON, J. Chem. Soc., 1924, 2339.

b I.J. BOROWITZ, K.C. KIRBY,Jr, et R. VIRKHAUS, J. Org. Chem., 1966, 31, 4031.

(59) H. LIMPRICHT et H. SCHWANERT, Ann., 1870, 155, 59.

(60)a R.H. BAKER et C. BARKENBUS, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 262.

b G. RICHARD, C.R. Acad. Sci., 1942, 214, 673.

(61) A.M. WARD, "ORGANIC SYNTHESES", Coll. Vol. II, J. WILEY, New York, 1943, p. 159.

(62) A.R. STILES, C.A. REILLY, G.R. POLLARD, C.H. TIEMAN, L.F. WARD, D.D. PHILIPS, S.B. SOLOWAY et R.R. WHETSTONE, J. Org. Chem., 1961, 26, 3960.

- C O N C L U S I O N -

L'étude que nous avons entreprise nous a permis de dégager les faits suivants :

- Un grand nombre de phosphates énoliques ont été obtenus, grâce à la mise au point d'un mode opératoire simple conduisant, avec de bons rendements, aux produits attendus.

- L'étude en résonance magnétique nucléaire du proton nous a permis de préciser certaines règles concernant les déplacements chimiques des protons vinyliques et de déterminer ainsi, sans risque d'erreur, la configuration d'un phosphate énolique donné. Ces résultats peuvent être justifiés également par les valeurs des constantes de couplage $^4J_{PH}$ cisoïde ou transoïde. L'étude de la variation de ces constantes de couplage en fonction de la température, nous a permis d'envisager l'existence de formes gauches, à côté des formes planes normalement attendues. Ces formes gauches ont été également mises en évidence par une analyse conformationnelle théorique. Par ailleurs, nous avons montré que l'existence de certaines formes planes était liée à la nature et à la position des substituants sur la double liaison.

- Les valeurs des moments dipolaires calculés sont généralement supérieures aux valeurs expérimentales.

- Le comportement des phosphates énoliques en spectrométrie de masse dépend essentiellement de la nature des deux groupements alcoxy fixés sur l'atome de phosphore. En effet, en ce qui concerne les phosphates énoliques diméthyliques, des phénomènes de double réarrangement, provenant de l'enchaînement énolique, ont été observés, mais ils dépendent de la nature et de la position des substituants sur la double liaison. Dans le cas des phosphates diéthyliques et di n-butyliques, la perte de molécules d'alcènes devient prépondérante.

- L'analyse par résonance magnétique nucléaire nous a permis d'identifier, sans ambiguïté, les stéréoisomères résultant de la réaction de Perkow et, par voie de conséquence, d'étudier la stéréosélectivité de celle-ci. Suivant la nature de l'halogène, il est possible d'obtenir préférentiellement certains isomères et cette possibilité est d'un intérêt synthétique non négligeable.

- L'étude du mécanisme de la réaction montre que l'attaque du phosphite a lieu sur le carbone du carbonyle, dans le cas des cétones α-chlorées.

D'autre part, cette étude laisserait supposer que la réaction s'effectue en deux étapes, la première étant réversible.

"Vu et permis d'imprimer
MARSEILLE, le Décembre 1972"

Le Président de l'Université
de Provence

F. BOREL